ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BENNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BONHÖFFER-Frankfurt a. M., BORN-Göttingen, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CENTNERSZWER-Warschau, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, EBERT-Würzburg, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Göttingen, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FOERSTER-Dresden, FRANCK-Göttingen, FREUNDLICH-Berlin, FRUMKIN-Moskau, FÜRTH-Prag, GERLACH-München, H. GOLDSCHMIDT-Göttingen, V. M. GOLDSCHMIDT-Göttingen, GRIMM-Ludwigshafen, HABER-Berlin, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Zürich, HANTZSCH-Dresden, HENRI-Marseille, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HUND-Leipzig, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Kiel, KRÜGER-Greifswald, LADENBURG-Berlin, LANDÉ-Tübingen, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Berlin, LUTHER-Dresden, MARK-Ludwigshafen, MECKE-Bonn, MEITNER-Berlin, MEYER-Ludwigshafen, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, J. und W. NODDACK-Berlin, PANETH-Königsberg, POLANYI-Berlin, RIESENFELD-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SMEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Hamburg, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Danzig, WEGSCHEIDER-Wien, WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen und anderen Fachgenossen

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

12. BAND, HEFT 1/2

MIT 16 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1931 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Februar 1931

Printed in Germany

Z. physikal. Ch. (B)

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Gitterenergie und Bindungszustand[1].

Von

Wilhelm Klemm.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 12. 30.)

I. Zur Charakterisierung von Koordinationsgittern[2]) von Halogeniden, Oxyden und Sulfiden, deren Kation keine Edelgaskonfiguration besitzt, wird der Quotient $\frac{U_{exp}}{U_{norm}}$ benutzt. Dabei bedeuten: U_{exp} die aus dem BORNschen Kreisprozess abzuleitende „experimentelle" Gitterenergie, U_{norm} die Gitterenergie, die ein Koordinationsgitter aus Ionen gleicher Grösse und Ladung haben würde, wenn es sich um Ionen mit Edelgaskonfiguration handelte. Es ergibt sich, dass die Gitterenergie derartiger „normaler" Gitter für Ionen beliebiger Grösse nach einer sehr einfachen empirischen Formel unabhängig vom Gittertypus als Funktion der GOLDSCHMIDTschen Ionenradien darstellbar ist.

II. Es wird die experimentell gefundene Bildungsenergie von Gasmolekülen aus freien gasförmigen Ionen, die Molekülenergie (M_{exp}), einiger Halogenide der Nebengruppen mit der für Verbindungen, deren Kation Edelgaskonfiguration besitzt, gefundenen (M_{norm}) verglichen. Die Werte für M_{norm} stimmen mit modellmässig berechneten Molekülenergien (M_{theor}), wie für Tri-, Tetra- und Hexahalogenide gezeigt wird, befriedigend überein, solange es sich um Kationen mit Edelgaskonfiguration handelt.

III. Es wird der Übergang zwischen Koordinations- und Molekülgittern sowie zwischen Ionen- und Atombindung bei Gasmolekülen an Hand der Quotienten $\frac{U_{Mol.\text{-}Gitter}}{U_{Koord.\text{-}Gitter}}$ bzw. $\frac{M_{exp}}{M_{theor}}$ besprochen. Im Gegensatz zu der Annahme von RABINOWITSCH und THILO[3]) ergibt sich, dass die Festlegung einer Grenze zwischen diesen beiden Bindungstypen auf Grund der energetischen Verhältnisse nicht möglich ist.

I. Koordinationsgitter.

1. Bedeutung und Ableitung des Gitterenergiequotienten.

Aussagen über den Bindungszustand in einem Gitter kann man auf Grund einer Reihe von physikalischen Eigenschaften erhalten: Schmelzpunkt, Ausdehnungskoeffizient, Kompressibilität, elektrische

[1]) Die Veröffentlichung dieser Mitteilung hat sich aus äusseren Gründen verzögert; ein Teil der hier erhaltenen Ergebnisse wurde bereits auf der Tagung der Bunsen-Gesellschaft in Heidelberg im Mai 1930 vorgetragen; vgl. Z. Elektrochem. **36**, 704. 1930. [2]) Koordinationsgitter steht hier im Gegensatz zu Molekülgitter; der Ausdruck Ionengitter ist vermieden, um die Frage, ob im Gitter Ionen- oder Atombindung vorliegt, offen zu lassen. [3]) RABINOWITSCH und THILO, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 284. 1930.

Leitfähigkeit, Gitterabstände, Molekularrefraktion usw.; gewisse Schlüsse sind ferner auf Grund der Eigenschaften der Schmelzen möglich[1]). Bei Benutzung dieser Daten erhält man meist die für eine systematische Beschreibung der Verbindung wichtigsten Ergebnisse dann, wenn man nicht den Einzelfall betrachtet, sondern den Verlauf der Eigenschaften bei einer Anordnung der einzelnen Stoffe nach dem periodischen System diskutiert[2]).

Die Gitterenergie ist im Gegensatz zu den genannten Eigenschaften in diesem Zusammenhange bisher weniger systematisch behandelt worden. Zwar haben H. G. GRIMM[3]) und namentlich K. FAJANS[4]) betont, dass bei Verbindungen der Nebengruppen die Gitterenergie grösser ist als bei den entsprechenden Verbindungen der

---

[1]) Allerdings ist der Wert dieser Kriterien neuerdings in Frage gestellt worden. H. HANSEN (Z. physikal. Ch. (B) 8, 1. 1930) hat nämlich kürzlich eine röntgenographische Untersuchung mitgeteilt, nach der $ZrCl_4$ das Gitter des SnJ_4, d. h. also ein Molekülgitter besitzt, während W. BILTZ und KLEMM ihm Ionen- oder Schichtengitter zuschreiben. Die Aussage von HANSEN stützt sich auf eine wenig linienreiche DEBYE-SCHERRER-Aufnahme; eine kristallographische Untersuchung, welche bei der Empfindlichkeit des Materials sehr schwierig sein würde, fehlt. Die Intensitäten stimmen mit der angenommenen Struktur nur leidlich überein. Man würde trotzdem dem Ergebnis ohne Bedenken gegenüberstehen, wenn alle anderen Eigenschaften, die bisher untersucht wurden, mit einem derartigen Kristallbau im Einklang wären. Dagegen spricht aber folgendes:

1. $ZrCl_4$ ist unlöslich in flüssigem Cl_2.
2. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 500°.
3. Der Ausdehnungskoeffizient ist sicher kleiner als $70 \cdot 10^{-6}$, während andere Tetrachloride mit Molekülgitter Werte zwischen 200 und $400 \cdot 10^{-6}$ besitzen.
4. Der Abstand Zr—Cl beträgt nach der angenommenen Struktur etwa 2·2 Å; die Summe der Radien nach GOLDSCHMIDT dagegen 2·68 Å. Nach den Erfahrungen, die bisher über Moleküle vom Typus $MeCl_4$ vorliegen, würde man im Gaszustand einen Abstand von etwa 2·5 Å erwarten; es scheint unwahrscheinlich, dass der Abstand im festen Zustand so stark vermindert sein soll.

Es wird daher notwendig sein abzuwarten, ob weitere Messungen die angenommene Struktur bestätigen. Sollten weitere Feststellungen die Annahme von HANSEN sicherstellen, so würde dies eine gewisse grundsätzliche Bedeutung haben, da es zeigen würde, dass die von W. BILTZ und W. KLEMM verwendeten Kriterien für die Unterscheidung von Molekülgittern und Koordinations- bzw. Schichtengittern zu falschen Ergebnissen führen können.

[2]) Vgl. z. B. die Zusammenfassung von W. KLEMM, Z. angew. Ch. **42**, 467. 1929. [3]) H. G. GRIMM (Z. physikal. Ch. **102**, 147. 1922) bemerkt dabei, dass F. HABER (Ber. Berl. Akad. **1919**, 992) schon früher darauf hingewiesen hat, dass die *Cl*-, *Br*- und *J*-Verbindungen von *Ag* höhere Gitterenergien haben als die entsprechenden *Na*-Salze. [4]) K. FAJANS, Z. Krist. **61**, 18. 1925. **66**, 321. 1928.

Hauptgruppen; der Unterschied wächst mit steigender Deformierbarkeit des Anions. Hand in Hand damit geht eine Verkleinerung der Gitterabstände. Aber während man den Zusammenhängen zwischen Gitterabständen, Gittertypus und Polarisierbarkeit grosse Aufmerksamkeit geschenkt hat[1]), sind in bezug auf die Gitterenergien meist nur Einzelfälle behandelt worden.

Das hier in erster Linie interessierende Problem kann folgendermassen gekennzeichnet werden: Man weiss aus den bekannten Arbeiten von BORN und seinen Mitarbeitern, dass die aus Kreisprozessen angebbaren Gitterenergien von Verbindungen der Hauptgruppen, soweit sie Koordinationsgitter bilden, sich so berechnen lassen, als ob es sich um nahezu starre Ionen handelte; man braucht in den meisten Fällen neben dem COULOMBschen Anziehungspotential nur ein Abstossungsglied zu berechnen, das man, allerdings auf Grund eines sehr schematisierten Ionenmodells, verhältnismässig einfach interpretieren konnte[2]). Diese Verbindungen kommen also dem Idealfalle von Gittern aus starren Ionen so nahe, wie das überhaupt möglich ist, und seien daher als „normale" Gitter bezeichnet.

Ferner weiss man aber, dass sich die Gitterenergien von Halogeniden der Nebengruppen und von ungesättigten Verbindungen so nicht befriedigend berechnen lassen, sondern dass irgendwelche Zusatzkräfte wirksam sind, die man als „Polarisationseinflüsse" zusammenzufassen pflegt. Diese Zusatzglieder bedingen Unterschiede in Löslichkeiten, Schmelzpunkten usw. und sind das, was der Chemiker kennen will.

Man könnte die Grösse dieser Zusatzglieder so ausdrücken, dass man nach den BORNschen Formeln die Energie des in Frage kommenden Gitters aus den gefundenen Abständen, Gittertypus, Kompressibilität usw. berechnet und mit der experimentell gefundenen Gitterenergie vergleicht. Da man aber in sehr vielen Fällen nicht einmal den Gittertypus kennt, ist dieses Verfahren zur Zeit noch nicht allgemein anwendbar.

Ein anderer Weg macht von dem schon erwähnten Umstand Gebrauch, dass Koordinationsgitter von nicht flüchtigen Verbindungen der Hauptgruppen dem Idealfalle von Gittern aus starren Ionen von allen existierenden Verbindungen am nächsten kommen, und ver-

[1]) Vgl. insbesondere die Arbeiten von V. M. GOLDSCHMIDT. [2]) Die wellenmechanische Behandlung der Abstossungskraft ist trotz verheissungsvoller Ansätze noch nicht ganz zum Abschluss gebracht.

gleicht U_{exp} der zu beurteilenden Verbindung mit U_{norm}, d. h. der Gitterenergie derjenigen Verbindung der Hauptgruppen, die gleiches Anion und ein Kation der gleichen Grösse hat. Dann wird die gesuchte Charakterisierung entweder von der Differenz $U_{exp} - U_{norm}$ geliefert (so ist z. B. FAJANS vorgegangen) oder von dem Quotienten $\frac{U_{exp}}{U_{norm}}$. Der zweite Ausdruck scheint den Vorzug zu verdienen; denn er gibt die prozentuale Abweichung und gestattet so, Verbindungen zu vergleichen, die sehr verschiedene Gitterenergien besitzen (die Gitterenergie steigt von den Mono- zu den Tetrahalogeniden um das 10- bis 20fache!). Den Ausdruck $\frac{U_{exp}}{U_{norm}}$ wollen wir daher im folgenden zur Charakterisierung von Koordinationsgittern der Nebengruppen und von ungesättigten Verbindungen benutzen; er sei mit „Gitterenergie-Quotient" (G.-Q.) bezeichnet.

2. Berechnung von U_{exp} und U_{norm}.

a) Zur Berechnung der experimentellen Gitterenergie[1]) nach dem BORNschen Kreisprozess benötigt man: die Ionisierungsspannung I des Metalls, die Elektronenaffinität E des Anions, die Sublimationswärme S des Metalls, die Dissoziationswärme D des Halogens und die Bildungswärme V. Die Werte für I, S und D konnten einer im folgenden viel benutzten kritischen Zusammenstellung von RABINOWITSCH und THILO[2]) entnommen werden; die Bildungswärmen wurden nach den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH eingesetzt. Für eine Reihe von Daten der bisher genannten Grössen musste man Abschätzungen vornehmen; diese Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. In den späteren Tabellen ist dann meist angegeben, wieweit die dort aufgeführten Werte durch die Unsicherheit der Schätzungen berührt werden.

Ganz allgemein muss gesagt werden, dass die Genauigkeit der aus dem Kreisprozess abgeleiteten Gitterenergien nicht überschätzt werden darf. Die für die Rechnung erforderlichen Werte sind vielfach nicht sehr genau bekannt und es dürfte zur Zeit kaum ein U_{exp}-Wert genauer als auf $\pm$ 5 kcal angebbar sein. Die Unsicherheit liegt zum Teil in den V- und S-Werten; ganz besonders unsicher sind aber vor allem die Elektronenaffinitäten E. Diese können — da frühere An-

[1]) Der Ausdruck „experimentelle Gitterenergie" ist allerdings nicht ganz korrekt, denn mit Ausnahme von E_{J^-} kann man die Elektronenaffinitäten nur aus Kreisprozessen unter Benutzung der BORNschen Werte für die theoretische Gitterenergie gewinnen. [2]) RABINOWITSCH und THILO, Z. physikal. Ch. (B) 6, 284. 1930.

Tabelle 1. Geschätzte Werte in Elektronen-Volt.

	Ionisierungsspannung	Sublimationswärme (bzw. Dissoziationswärme)	Bildungswärme
Be		$3{\cdot}5 \pm 1$	
BeF_2			10 ± 2
$BeBr_2$			$3{\cdot}5 \pm 1$
BeJ_2			2 ± 1
BJ_3			1 ± 1
Sc		$2{\cdot}5 \pm 0{\cdot}5$	
$ScCl_3$			9 ± 2
Y		$2{\cdot}5 \pm 0{\cdot}5$	
YCl_3			10 ± 2
La	$E^{++} \to E^{+++}$ 18 ± 1	$2{\cdot}5 \pm 0{\cdot}5$	
$LaCl_3$			11 ± 2
CF_4			5 ± 2
CBr_4			0 ± 1
CJ_4			0 ± 1
Ti		3 ± 1	
TiF_4			16 ± 3
$TiCl_4$			6 ± 2
$TiBr_4$			$3{\cdot}5 \pm 2$
TiJ_4			1 ± 2
NF_3			2 ± 2
P	$E^{+} \to E^{++}$ $18{\cdot}5 \pm 1$	$S + {}^1\!/_2 D$ 6 ± 2	
PF_3			7 ± 2
PF_5			10 ± 3
PBr_5			3 ± 1
(PJ_5			$1 \pm 0{\cdot}5$)
S		$S + {}^1\!/_2 D$ 3 ± 1	
SF_6			10 ± 5
Ga		$2{\cdot}3 \pm 0{\cdot}3$	
$GaCl_3$			$5{\cdot}8 \pm 0{\cdot}3$
$GaBr_3$			$4{\cdot}0 \pm 0{\cdot}3$
GaJ_3			$2{\cdot}7 \pm 0{\cdot}3$
Ge		$3{\cdot}5 \pm 0{\cdot}5$	
$GeCl_4$			$5{\cdot}5 \pm 0{\cdot}5$
$GeBr_4$			$4{\cdot}0 \pm 0{\cdot}5$
GeJ_4			$2{\cdot}5 \pm 0{\cdot}5$
$SnBr_4$			$4{\cdot}0 \pm 0{\cdot}5$
SnJ_4			$2{\cdot}0 \pm 0{\cdot}5$
$PbCl_4$			3 ± 1

Tabelle 2. a'-Werte[1])

	F	Cl	Br	J		F_2	Cl_2	Br_2	J_2
Li	1·63	1·64	1·67	1·69	Be	4·2 ± 0·3	4·66 ± 0·1	4·85 ± 0·15	5·18 ±
Na	1·58	1·59	1·62	1·65	Mg	4·52	4·68	4·81	5·01
K	1·62	1·64	1·69	1·72	Ca	4·51	4·58	4·67	4·83
Rb	1·66	1·68	1·72	1·73	Sr	4·69 ± 0·1	4·71 ± 0·1	4·81 ± 0·1	4·92 ±
Cs	1·68	1·70	1·74	1·75	Ba	4·61	4·61	4·89	4·85
Mittelwert:	**1·63**	**1·65**	**1·69**	**1·71**		**4·58**	**4·65**	**4·80**	**4·90**

nahmen, dass man die Elektronenaffinität direkt aus dem Absorptionsspektrum entnehmen könne, sich als hinfällig erwiesen haben — nur so ermittelt werden, dass man im Bornschen Kreisprozess für U den theoretischen, für die anderen Grössen die experimentell ermittelten Werte einsetzt und E des Halogens als Differenz ermittelt. Allen diesen Rechnungen liegt aber die Voraussetzung zugrunde, dass die Berechnung der Gitterenergien wirklich fehlerlos ist und keine Vernachlässigung mehr enthält; fehlen nämlich noch kleine Korrekturglieder, so gehen alle Vernachlässigungen in die E-Werte ein und fälschen diese. Es ist daher sehr willkommen, dass J. E. Mayer[2]) kürzlich zum ersten Male eine direkte Bestimmung der Elektronenaffinität des Jods ausgeführt hat. Der gefundene Wert stimmt mit dem aus der Gittertheorie erhaltenen Mittelwert recht befriedigend überein, so dass man die durch Gitterrechnung erhaltenen E-Werte wohl allgemein benutzen darf.

Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass der Mayersche Wert nur auf höchstens ± 3 kcal sicher ist; bei den anderen Halogenen ist die Unsicherheit natürlich noch erheblich grösser. Im vorliegenden Falle stört diese Unsicherheit allerdings nicht sehr, da die Werte des G.-Q., die uns hier interessieren, gegen geringe additive Korrekturen, die im Zähler und Nenner gleichzeitig auftreten, ziemlich unempfindlich sind.

Im folgenden sind die nachstehenden Werte für E benutzt: Cl 3·8 Elektronen-Volt[3]) (E.V.), Br 3·4 E.V., J 3·1 E.V. Für die Rechnungen braucht man E nicht direkt, sondern nur $E - \frac{D}{2}$. Diese Differenz beträgt hiernach für Cl 2·5, Br 2·4, J 2·3 E.V.; man wird ohne Bedenken für F 2·6 E.V. benutzen dürfen.

Für das doppelt negativ geladene Sauerstoffion berechnen van Arkel und de Boer[4]) aus MgO, CaO, SrO, BaO und Li_2O $E - \frac{D}{2} = -10$ E.V.; für S^{--} findet man in ganz ähnlicher Weise aus MgS, CaS, SrS und BaS $E - \frac{D}{2} = -6·5$ E.V.

b) Um eine möglichst einfache formelmässige Darstellung der Gitterenergie U_{norm}, die zugleich umfassend ist, zu erhalten,

[1]) Für $r_{B^{+++}}$ ist 0·22, für $r_{C^{++++}}$ 0·16 Å gesetzt. [2]) J. E. Mayer, Z. Physik **61**, 798. 1930. [3]) Da es bei der nachstehenden Abhandlung vielfach auf einen Vergleich mit den Werten von Rabinowitsch und Thilo ankommt, sind alle Energiegrössen nicht in Kilogrammcalorien, sondern, wie dort, in Elektronen-Volt (1 E.V. = 23·00 kcal) ausgedrückt. [4]) van Arkel und de Boer, Physica **17**, 12. 1928.

(Hauptgruppen).

	F_3	Cl_3	Br_3	J_3		F_4	Cl_4	Br_4	J_4
B	8·4 ± 0·1	10·0 ± 0·1	10·5 ± 0·1	11·8 ± 0·2	*C*	15·3 ± 0·2	19·7 ± 0·1	21·3 ± 0·2	23·9 ± 0·2
Al	8·3	9·2	9·7	10·2	*Si*	13·4 ± 0·1	15·7 ± 0·1	16·4 ± 0·1	17·8 ± 0·1
Sc		8·9 ± 0·3			*Ti*	13·9 ± 0·4	15·5 ± 0·3	16·3 ± 0·3	17·5 ± 0·3
Y		8·9 ± 0·3			*Zr*				
La		8·9 ± 0·3			*Hf*				
	8·3	**9·1**	**(9·4)**	**(9·8)**		**(13·5)**	**(15·0)**	**(15·4)**	**(16·0)**

kann man zur Zeit noch nicht rein theoretisch vorgehen. Insbesondere ist es nicht möglich, Tri- und Tetrahalogenide zu berechnen, weil die entsprechenden MADELUNG-Zahlen fehlen; auch für Dihalogenide sind bisher nur wenige Gittertypen berechnet worden.

Für den vorliegenden Zweck brauchen wir aber einen Ausdruck, der die Gitterenergie möglichst als Funktion der Ionenradien liefert, unabhängig vom Gittertypus ist, für Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexahalogenide anwendbar ist und auch gestattet, die Energie von hypothetischen Koordinationsgittern solcher Verbindungen zu berechnen, die nur als Molekülgitter bekannt sind (z. B. BF_3, CCl_4, SF_6 usw.).

Es zeigt sich, dass die empirische Formel

$$U_{\mathrm{exp}} = \frac{a' \cdot N \cdot e^2}{r_{\mathrm{Kat}} + r_{\mathrm{An}}}$$

diesen Ansprüchen genügt.

Es bedeuten dabei: N = LOSCHMIDTsche Zahl, e = Ladung des Elektrons, r_{Kat} und r_{An} die Ionenradien (nach GOLDSCHMIDT) von Kation und Anion und a' eine Konstante, die mit der MADELUNG-Zahl eine gewisse formale Ähnlichkeit hat, theoretisch aber sehr kompliziert ist. Die angegebene Formel stellt ja das erste Glied des BORNschen Ansatzes für die Gitterenergie dar; das Abstossungs- und das Polarisationsglied sind weggelassen und stecken in a'.

In Tabelle 2 sind die gemäss dieser Formel aus U_{exp} leicht zu erhaltenden a'-Werte aufgeführt, und es wird gezeigt, wieweit die genannte Formel brauchbar ist.

Die dick gezeichnete Linie in Tabelle 2 trennt Koordinations- und Molekülgitter. Für den vorliegenden Fall interessieren zunächst nur die Koordinationsgitter, d. h. alle unter der Zickzacklinie stehenden Verbindungen. Ein Blick auf die Tabelle zeigt, dass sich die an der Grenze stehenden Molekülgitter in ihren a'-Werten den Koordinationsgittern anschliessen, dass dagegen mit zunehmender Entfernung von dieser Linie das Verhalten immer abweichender wird.

Über den Gang der a'-Werte bei den Koordinationsgittern lässt sich folgendes aussagen:

Mono- und Dihalogenide. Die Tabelle ergibt, dass die a'-Werte in der ersten Gruppe in recht überraschender Weise Annäherung an eine Konstante zeigen. Jodide und Bromide ergeben etwas höhere Zahlen als Chloride und Fluoride. Besonders bemerkenswert ist, dass der an sich schon sehr geringe Gang der a'-Werte nicht durch einen Wechsel des Gittertypus beeinflusst wird (*Rb*- und *Cs*-Salze).

Noch besser ist die Konstanz bei gleichem Anion in der zweiten Gruppe, obgleich Grund zu der Annahme vorliegt, dass es sich um sehr verschiedene Gittertypen handelt[1]).

Trihalogenide. In der dritten Gruppe sind als Ionenkoordinationsgitter der Hauptgruppen nur AlF_3 und $AlCl_3$ berechenbar.

Allerdings ergibt sich hier eine Schwierigkeit grundsätzlicher Art: Wir kennen die Kristallstrukturen der festen Tri- und Tetrahalogenide nicht, und es ist durchaus möglich und sogar wahrscheinlich, dass es sich bei den meisten nicht um Koordinations-, sondern Schichtengitter handelt. Trotzdem seien alle diese Verbindungen, soweit sie nicht flüchtig sind, als Koordinationsgitter behandelt. Der Einfluss eines etwaigen Auftretens von Schichtengittern auf die a'-Werte wird wahrscheinlich nicht sehr gross sein. Gegebenenfalls müssen später, wenn genauere Kenntnisse über die Gitter der einzelnen Verbindungen vorliegen, die hier angestellten Überlegungen noch modifiziert werden.

Für die genannten Aluminiumverbindungen erhält man a'-Werte von 8·3 bzw. 9·2. Ausserdem lassen sich für $ScCl_3$, YCl_3 und $LaCl_3$ a'-Werte abschätzen, die ebenfalls sehr nahe bei 9 liegen.

Auch in der dritten Gruppe dürfte sich also, ebenso wie in der zweiten, der Wert von a' in den Vertikalen nur sehr wenig ändern. Dagegen scheint er — vielleicht im Zusammenhang mit dem Auftreten von Schichtengittern — stärker abhängig vom Anion zu sein. Für Tribromide und Trijodide dürfte eine Abschätzung der a'-Werte auf 9·4 bzw. 9·8 ziemlich zuverlässig sein.

Tetrahalogenide. Von nicht flüchtigen Tetrahalogeniden lässt sich nur TiF_4 einigermassen sicher abschätzen. Um für die späteren Betrachtungen, namentlich des Abschn. III, eine einigermassen zuverlässige Grundlage zu besitzen, muss man extrapolieren; für diese Abschätzung stehen zwei Wege zur Verfügung:

---

[1]) Nach L. Pauling (Pr. Nat. Acad. Washington **15**, 709. 1929) besitzt $MgCl_2$ Schichtengitter, $SrCl_2$ dagegen hat Fluoritgitter.

Der erste entspricht dem Vorgehen von RABINOWITSCH und THILO. Man vergleicht die Faktoren b der Gleichung

$$M_{\text{starr}} = \frac{b \cdot N \cdot e^2}{r_{\text{Kat}} + r_{\text{An}}}$$

mit den a'-Werten; M_{starr} bedeutet die Bildungsenergie eines Mols Gas aus starren, kugelförmigen Ionen[1]) unter Vernachlässigung des Abstossungsgliedes; b ist elementar zu berechnen. Man erhält so die der Tabelle 5 von RABINOWITSCH und THILO nachgebildete Zusammenstellung für die Chloride:

	ACl	ACl_2	ACl_3	ACl_4	ACl_5	ACl_6
a'	1·67	4·65	9·1	($\sim$ 15·0)	($\sim$ 22)	($\sim$ 31)
b	1·00	3·50	7·26	12·32	18·12	26·04
$\frac{a'}{b}$	1·67	1·33	1·25	($\sim$ 1·22)	($\sim$ 1·20)	($\sim$ 1·18)

Aus dem Gang der $\frac{a'}{b}$-Quotienten lässt sich für Tetrachloride der Wert 1·22 ziemlich sicher extrapolieren; der entsprechende a'-Wert (15·0) scheint auf 2 bis 3% sicher. Die Werte für die Penta- und Hexahalogenide sind natürlich weniger zuverlässig, zumal bei den Pentahalogeniden nichts Sicheres über die Molekülgestalt ausgesagt werden kann; der b-Wert 18·12 gilt für ein ebenes Fünfeck. Entsprechende Schätzungen kann man auch für Fluoride, Bromide und Jodide anstellen.

Der andere Weg, die a'-Werte abzuschätzen, ist folgender: Die sehr nahe an der Grenzlinie stehenden Verbindungen mit Molekülgitter haben, wie bereits S. 7 betont ist, a'-Werte, die nur unwesentlich grösser sind als die von Ionenkoordinations- (bzw. Schichten-) Gittern. Man erkennt dies bei BF_3, wohl auch bei $BeCl_2$ und $BeBr_2$[2]). Ferner ist bei $AlCl_3$, das im festen Zustand Koordinationsgitter, in der Schmelze Moleküle besitzt, die Schmelzwärme sicher nicht so gross, dass sie den Wert von U nennenswert beeinflusst[3]). U_{exp} für geschmolzenes $AlCl_3$ ist also nahezu gleich dem von festem; a'_{fl} dürfte etwa 9·1 (statt 9·2 für festes) betragen.

Man wird daher annehmen können, dass auch die a'-Werte von SiF_4 und $TiCl_4$ von denen der Koordinationsgitter der vierten Gruppe nicht sehr verschieden sind; a' für Tetrafluoride[4]) als Koordinationsgitter dürfte also etwa 13·5, für Tetrachloride $\leq$ 15·5 sein. Der für die letzteren auf dem zuerst genannten Wege abgeschätzte Wert 15·0 wird also recht gut bestätigt.

[1]) Derartige Gasmoleküle gibt es natürlich nicht; gerade im isolierten Molekül müssen starke Polarisationswirkungen auftreten (vgl. dazu BORN und HEISENBERG, Z. Physik **23**, 388. 1924, sowie Tabelle 9, S. 23). [2]) Es ist noch nicht sicher, ob die Be-Verbindungen Molekül- oder Schichtengitter sind; ersteres ist aber wahrscheinlich. [3]) Eine angenäherte Bestimmung von Schmelzwärmen haben W. BILTZ und A. VOIGT (Z. anorg. Ch. **126**, 47. 1923) versucht; der dort angegebene Wert ist wahrscheinlich zu niedrig. Anmerkung bei der Korrektur: W. FISCHER fand inzwischen 8·4 kcal/Mol $AlCl_3$ (BILTZ und VOIGT $\sim$ 5 kcal/Mol $AlCl_3$). [4]) Der Wert für TiF_4 scheint etwas höher zu sein als der für SiF_4. Vielleicht sind hier irgendwelche der benutzten Daten noch nicht ganz sicher bestimmt bzw. fehlerhaft abgeschätzt.

Nach den Erfahrungen der zweiten und dritten Gruppe ist man berechtigt, die a'-Werte für Tetra-, Penta- und Hexahalogenide mit gleichem Anion jeweils konstant zu setzen; dagegen dürfte, wie für Tetrafluoride und -chloride schon gezeigt ist, eine immerhin merkliche Abhängigkeit vom Anion bestehen. Wir setzen demgemäss für a' für Koordinationsgitter der Hauptgruppen:

	Fluoride	Chloride	Bromide	Jodide
3. Gruppe	8·3	9·1	9·4	9·8
4. „	13·5	15·0	15·4	16·0
5. „	20	22	$22_{\cdot 5}$	23
6. „	28	31	32	33

Da nach Tabelle 2 die a'-Werte für die Halogenide der Hauptgruppen — die man als „normale" Ionengitter ansprechen kann — eine so überraschende Unabhängigkeit von der Grösse des Kations und vom Gittertypus zeigen, hat es Sinn, sie als die gesuchte empirische Grösse anzusehen, die gestattet, mit Hilfe der S. 7 gegebenen Formel bei Kenntnis der Grösse der Radien von Anion und Kation die Grösse der Gitterenergie eines normalen Ionengitters ohne weiteres zu berechnen. Man ist so auch in der Lage, die Grösse der Gitterenergie anzugeben, die Verbindungen wie BF_3, CCl_4 usw., die in Wirklichkeit nur als Molekülgitter vorkommen, als — hypothetische — Ionenkoordinationsgitter haben würden. Dies letztere ist namentlich für den Abschn. III von Belang (vgl. ferner Abschn. II, S. 17).

Da man in der ersten und zweiten Gruppe die a'-Werte von allen Verbindungen kennt und hier sicherlich eine geringe Abhängigkeit von a' von der Grösse des Kations besteht, ist es für die späteren Vergleiche korrekter, nicht Mittelwerte zu benutzen, sondern die für die jeweiligen $(r_{Kat} + r_{An})$-Werte zuständigen a'-Werte direkt aus Tabelle 2 zu entnehmen.

3. Ergebnisse.

Zur Berechnung des G.-Q. ist es also jetzt nur nötig, für die zu charakterisierende Verbindung U_{exp} zu ermitteln, die Summe der Radien von Anion und Kation den Tabellen von Goldschmidt zu entnehmen, mit dieser Radiensumme[1]) und dem jeweils zuständigen a'-Wert U_{norm} zu berechnen und den Quotienten $\frac{U_{exp}}{U_{norm}}$ zu bilden.

[1]) Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass der wirkliche Abstand Kation—Anion bei den Verbindungen der Nebengruppen und bei ungesättigten Verbindungen meist nicht mit der Summe der Goldschmidt-Radien übereinstimmt (vgl. dazu S. 14).

Eine gewisse Unsicherheit kommt in die Betrachtung noch durch die Frage, wieweit die bisher bekannten Ionenradien sicher sind; denn auf sie geht ja letzten Endes die ganze Betrachtung zurück. Es handelt sich dabei nicht so sehr um die Frage, ob diese Radien wirklich die wahre Grösse eines Atoms angeben, sondern vielmehr nur darum, wieweit in den von GOLDSCHMIDT und PAULING angegebenen, untereinander recht gut übereinstimmenden Werten nicht doch noch Einflüsse von Gitterenergien, Polarisierbarkeit usw. enthalten sind[1]). Mit einer gewissen Vorsicht wird man die Werte aber doch für Vergleichszwecke unbedenklich benutzen dürfen; sie sind ja als Wirkungsradien aus Gittern berechnet und dienen auch hier nur wieder dazu, um Gitterabstände — allerdings von idealisierten Gittern — abzuschätzen. Selbst wenn z. B. der benutzte Wert für den Radius des Cu^+-Ions um 0·1 Å falsch wäre, so würde dies den Wert des G.-Q. beim CuF nur um 4%, beim CuJ um 3% ändern. Der später zu beschreibende allgemeine Gang der Quotienten würde dadurch nicht beeinflusst.

Bedenklicher wird die Frage, wenn überhaupt keine experimentell bestimmten Radien vorliegen und man abschätzen muss. Es sind im nachstehenden in solchen Fällen die Schätzungen von RABINOWITSCH und THILO benutzt. Da die Grundlagen zu dieser Abschätzung noch sehr unsicher sind, wird man bei allen Schlüssen, bei denen geschätzte Radien eine Rolle spielen, äusserst vorsichtig sein müssen.

Tabelle 3.

G.-Q.-Werte. Nebengruppen (gesättigte Halogenide).

	F	Cl	Br	J
Cu		[1·21]	[1·24]	[1·30]
Ag	1·05	1·16	1·19	[1·24]
Au		{1·41}	{1·48}	{1·58}
	F_2	Cl_2	Br_2	J_2
Zn	1·07	1·10	1·12	1·14
Cd		1·13	1·16	1·17
Hg		(1·21)	(1·25)	(1·29)
		Cl_3	Br_3	J_3
Ga		(1·04 ± 0·01)	(1·07 ± 0·01)	(1·09 ± 0·01)
In		1·06	1·08	(1·10)
Tl		(1·23 ± 0·05)		

[ ] ZnS-Typ. { } Kristallgitter unbekannt, jedoch sicher nicht $NaCl$-Typus.
( ) Molekülgitter bzw. wahrscheinlich Molekülgitter.

[1]) Verfasser hat bereits an anderer Stelle (Z. angew. Ch. **42**, 477. 1929) darauf hingewiesen, dass der Gang der empirischen Radien an einzelnen Stellen sicher nicht dem Verlauf der wahren Radien entspricht.

a) Koordinationsgitter der Nebengruppen. In Tabelle 3 sind die G.-Q.-Werte für Koordinationsgitter der Nebengruppen zusammengefasst. Man ersieht zunächst, dass für alle Verbindungen die Werte grösser als 1·00 sind, d. h. beim Zusammentritt von Halogenionen und Kationen der Nebengruppen zum Gitter wird mehr Energie frei, als wenn das gleiche Anion mit einem Kation der Hauptgruppen gleicher Grösse ein Gitter bildet. Ferner zeigt sich, worauf bereits FAJANS[1]) hingewiesen hatte, ganz allgemein ein Steigen der Werte vom Fluorid bzw. Chlorid zum Jodid.

Besonders bemerkenswert ist aber der Verlauf in den Vertikalen und Horizontalen. Bei homologen Verbindungen der dritten und vierten Gruppe, z. B. $GaCl_3$, $InCl_3$, $TlCl_3$, steigt der G.-Q. mit dem Molekulargewicht. In der zweiten Gruppe haben *Zn*- und *Cd*-Salze schon nahezu gleiche Werte; beim Übergang zur ersten Gruppe findet dann eine Überschneidung statt, hier ist die Reihenfolge *Ag*-, *Cu*(1)-, *Au*(1)-Verbindung. Diese letztere Reihenfolge hätte man eigentlich in allen Gruppen erwartet; denn es ist bereits mehrfach[2]) darauf hingewiesen, dass in vielen Eigenschaften die Verbindungen der *Cu*-Horizontalen zwischen denen der *Ag*- und *Au*-Horizontalen liegen[3]). Es ist einigermassen unerwartet, dass sich diese Reihenfolge in den G.-Q.-Werten in der zweiten und den folgenden Gruppen nicht mehr findet.

In den Horizontalen fallen die Quotienten, je mehr das Halogen gehäuft wird, d. h. mit steigender Wertigkeit tritt die Individualität der Kationen immer mehr zurück. Erst wenn der Übergang in die Molekülgitter vollendet ist — eine so scharfe Grenze wie in den Hauptgruppen lässt sich hier nicht festlegen —, steigen die Werte wieder etwas an. Hierauf wird später zurückzukommen sein

Die durch den G.-Q. ausgedrückte Verschiedenheit zwischen Haupt- und Nebengruppen entspricht vielfachen anderen Erfahrungen. Man weiss ferner längst, dass *AgF* dem entsprechenden *Na*-Salz noch recht

[1]) K. FAJANS, Z. Krist. **66**, 340. 1928. [2]) Die Feststellung, dass die *Ag*-Reihe nicht in der Mitte zwischen der *Cu*- und *Au*-Horizontalen liegt, ist bereits von FAJANS und JOOS (Z. Physik **23**, 35. 1924) gemacht worden; vgl. dazu ferner W. KLEMM (Z. anorg. Ch. **152**, 302. 1926). Neuerdings ist dieser Umstand von SAMUEL und LORENZ (Z. Physik **59**, 58. 1929) nochmals betont worden. [3]) Die Sicherheit der Aussage wird in der ersten Gruppe dadurch etwas beeinträchtigt, dass die Ionenradien von Cu^+ und Au^+ nicht sehr genau bekannt sind; die Unsicherheit dürfte jedoch nicht so gross sein, dass das Ergebnis grundsätzlich in Frage gestellt würde.

ähnlich ist, nicht mehr aber $AgCl$, $AgBr$, AgJ, und könnte dies nach den verschiedensten Richtungen hin belegen; aber es fehlte bisher ein anschauliches, quantitatives Mass. Die G.-Q.-Werte geben direkt einen zahlenmässigen Beleg für diese Abweichung.

Eine zahlenmässige Angabe kann man, wie S. 14 ausführlicher besprochen wird, auch aus den Veränderungen der Gitterabstände gewinnen. Dann braucht man aber die Kenntnis der Kristallstrukturen, die vielfach fehlt. Ausserdem ist es natürlich schwierig, Abstände in verschiedenen Strukturen zu vergleichen, weil dieselben oft „inkommensurabel" sind. Der grosse Vorzug des G.-Q. ist der, dass er unabhängig von der Kristallstruktur ist und nur die Kenntnis von Ionisierungsspannung, Ionenradius und Bildungswärme verlangt. Man sollte ihn daher zur Charakterisierung von Gittern ebenso heranziehen wie Schmelzpunkt, Leitfähigkeit usw.

b) Ungesättigte Halogenide. Wie gut die so erhaltenen Werte mit einer mehr qualitativen Beurteilung auf Grund des allgemeinen Verhaltens übereinstimmen, ersieht man aus den Quotienten der ungesättigten Verbindungen (Tabelle 4). Es sind in der Zusammenstellung nur diejenigen Kationen berücksichtigt, für deren Radien experimentelle Werte vorliegen, um die Aussage möglichst frei von Unsicherheiten zu machen[1]). Die Quotienten der Tl(1)-Halogenide steigen — wie die der Ag-Verbindungen — vom Chlorid zum Jodid, liegen aber durchweg niedriger als die der Ag-Salze. Die Tl-Salze sind also den Alkalimetallhalogeniden energetisch ähnlicher als die Ag-Verbindungen; dem entspricht, dass sich auch $TlOH$ in seinen Eigenschaften den Alkalihydroxyden anschliesst, während Ag_2O ganz andere Eigenschaften hat.

Tabelle 4.

G.-Q.-Werte von ungesättigten Verbindungen.

	Cl	*Br*	*J*
Tl (1)	1·04	1·05	1·09
Pb (2)	1·08	1·09	1·12

$MnCl_2$	$FeCl_2$	$CoCl_2$	$NiCl_2$	$CuCl_2$	$CuBr_2$
1·04	1·08	1·09	1·10	1·12	1·14

[1]) Über die Unsicherheit, die durch eventuelle Fehler in den Radien bedingt ist, vgl. S. 11.

Dass $MnCl_2$ einen recht niedrigen Quotienten hat, ist bei der Ähnlichkeit von Mn(2)-Salzen und Magnesiumverbindungen nicht auffällig. Ebensowenig wird überraschen, dass in der Reihenfolge $FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$ die Quotienten ansteigen, d. h. dass die Ähnlichkeit mit den Mg-Salzen immer mehr — wenn auch nur wenig — abnimmt. Dass die Quotienten für die genannten Dichloride und $PbCl_2$, $CdCl_2$, $ZnCl_2$ alle nicht sehr voneinander verschieden sind, befriedigt von chemischen Gesichtspunkten aus ebenfalls.

c) Oxyde und Sulfide. Schliesslich wurden die G.-Q.-Werte für einige einfache Oxyde und Sulfide berechnet. Als „Normalwerte" wurden die Gitterenergien der Erdalkalimetalloxyde und -sulfide benutzt. Tabelle 5 zeigt, dass energetisch die Oxyde den Fluoriden, die Sulfide den Chloriden nahe stehen, ein Ergebnis, das chemisch sehr verständlich ist.

Tabelle 5. G.-Q. $\frac{U_{exp}}{U_{norm}}$ von Oxyden und Sulfiden.

	O	F_2	S	Cl_2	Br_2
Zn	1·06	1·07	1·09	1·10	1·12
Cd	1·09	(1·09)	1·12	1·13	1·16
Hg	1·14	(1·15)	1·20	1·21	1·25
Mn	1·03	(1·02)	1·07	1·04	
Ni	1·05	(1·02)			
Cu (2)	1·07	(1·06)	1·13	1·12	1·14
Pb (2)	1·09	(1·05)	1·10	1·08	1·09

Die geklammerten Werte sind extrapoliert.

Man könnte hier vielleicht einwenden, dass Oxyde doch schon vielfach „metallische" Eigenschaften zeigen, während dies bei Fluoriden nicht der Fall ist. Nun ist nach SENFTLEBEN[1]) die Anlagerung des ersten Elektrons sowohl beim Sauerstoff wie beim Schwefel ein stark exothermer, die des zweiten Elektrons ein stark endothermer Vorgang. Das zweite Elektron wird also nicht sehr fest am negativen Ion sitzen, dementsprechend durch Polarisationseinflüsse leicht lockerbar sein und „metallisch frei" im Gitter werden können. Auf diese Zusammenhänge wird in nächster Zeit eingehender zurückzukommen sein.

4. Gitterenergie und Gitterabstände.

Wie im vorstehenden schon mehrfach hervorgehoben wurde, hat FAJANS[2]) darauf hingewiesen, dass diejenigen Verbindungen, die sich anders verhalten als die normalen Ionenverbindungen, auch Sonderheiten bezüglich der Gitterabstände im Kristall zeigen. Tabelle 6 zeigt

[1]) SENFTLEBEN, Z. Physik **37**, 539. 1926. [2]) FAJANS, Z. Krist. **66**, 337. 1928.

Tabelle 6. Vergleich von G.-Q. $\frac{U_{exp}}{U_{norm}}$ und Abstandsänderungen bei Silber- und Thallohalogeniden.

	AgF	*AgCl*	*AgBr*	*AgJ*	*TlCl*	*TlBr*	*TlJ*
r_{gef}	2·46	2·77	2·88	3·05[1]	3·32	3·44	3·62
r_{ber}	2·46	2·94	3·09	3·33	3·40[2]	3·55	3·81
$\frac{r_{ber}}{r_{gef}}$	1·00	1·06	1·07	1·09	1·02	1·03	1·05
G.-Q.	1·05	1·15	1·19	(1·24)[3]	1·04	1·05	1·09

dies für die *Ag*- und *Tl*-Halogenide. In dieser Tabelle sind enthalten: 1. Die im Kristall bestimmten Abstände Kation—Anion (r_{gef}), 2. die Summe der GOLDSCHMIDTschen Radien (r_{ber}). Man sieht, dass die wirklichen Gitterabstände mit steigender Grösse des Anions immer mehr gegen die berechneten abnehmen und erkennt deutlich einen Parallelismus der Quotienten $\frac{r_{ber}}{r_{gef}}$ mit den G.-Q. Es ist die Frage naheliegend, ob nicht die Vergrösserung der Gitterenergie gerade dieser Verkleinerung von r entspricht. Dann müssten, da die Gitterenergie in erster Linie von $\frac{1}{r}$ abhängt, beide Quotienten gleich sein. Das ist aber, wie schon FAJANS gezeigt hat, nicht der Fall, der G.-Q. steigt stärker als der Quotient $\frac{r_{ber}}{r_{gef}}$[4].

Bei den *Ag*- und *Tl*-Salzen, die ja den normalen Salzen noch recht nahe stehen, findet man also, dass sich sowohl Gitterenergie als auch Gitterabstände ändern, je mehr sich die allgemeinen Eigenschaften von denen der typischen Salze entfernen; und zwar **steigt die Gitterenergie erheblich stärker als die Abstände fallen.** Auf dieses Ergebnis wird später Bezug zu nehmen sein (vgl. S. 32).

[1]) Für *NaCl*-Struktur extrapoliert. [2]) Für die *Tl*-Salze (*CsCl*-Gitter) um 3% vergrössert, da die Koordinationszahl 8 vorliegt, die GOLDSCHMIDTschen Radien aber für die Koordinationszahl 6 gelten. [3]) Gilt nicht für *NaCl*-Struktur, sondern für *β-AgJ*. [4]) Selbst wenn man annähme, dass r_{Ag^+} nicht 1·13, sondern $1{\cdot}20 \cdot 10^{-8}$ beträgt, um so den Quotienten $\frac{r_{ber}}{r_{gef}}$ für *AgF* auf den gleichen Wert zu bringen wie den G.-Q. (1·03), so würde man auch dann noch für *AgCl* (1·09), *AgBr* (1·10) und *AgJ* (1·11) Quotienten von $\frac{r_{ber}}{r_{gef}}$ finden, die merklich hinter den dann zuständigen G.-Q. (1·12, 1·16, 1·21) zurückbleiben.

Tabelle 7. Sublimationswär…

	F	Cl	Br	J		F_2	Cl_2	Br_2
Li	3·0	2·1	2·0	2·2	*Be*	(1·5)	(1·1)	(1·0)
Na	3·1	2·5	2·2	2·1	*Mg*	(3·5)	(2·6)	(2·2)
K	2·6	2·3	2·2	2·1	*Ca*	(3·7)	(2·8)	(2·4)
Rb	2·3	2·2	2·1	2·1	*Sr*	(3·7)	(2·8)	(2·4)
Cs	2·0	2·1	2·1	2·1	*Ba*	(3·7)	(2·8)	(2·4)
Cu		1·0	1·0	1·0	*Zn*	(2·4)	(1·5)	(1·4)
Ag	2·8	2·6	2·3	2·0	*Cd*	(2·6)	(1·5)	(1·4)
Au		1·2	(1·1)	(1·0)	*Hg*		1·1	1·1
Tl		1·6	1·4	1·2	*Pb*		1·8	1·8

II. Gasmoleküle.

Genau so wie Gitter kann man auch Gasmoleküle behandeln. Die „Molekülenergie", die bei der Bildung eines Gasmoleküls aus den freien gasförmigen Ionen frei wird[1]), ist gleich der um die Sublimationswärme verminderten Gitterenergie. $M_{exp} = U_{exp} - S_{Verb}$. Freilich sind hier die experimentellen Grundlagen wegen unserer mangelhaften Kenntnisse bezüglich S_{Verb} etwas weniger sicher, aber trotzdem lassen sich auch hier einige Aussagen machen, die von allgemeinerem Interesse sind.

Wir wollen wieder Verbindungen der Haupt- und Nebengruppen vergleichen, indem wir den Ausdruck $\frac{M_{exp}}{M_{norm}}$ bilden. Der Index „normal" bezeichnet dabei wieder solche Verbindungen, deren Kation den Hauptgruppen angehört; wir vergleichen also etwa die Molekülenergie von *AgCl*-Gas mit der von *NaCl*-Gas.

M_{norm} ist eine sehr komplizierte Funktion von r; es ist daher nicht möglich, einen so einfachen Ausdruck für M_{norm} abzuleiten wie für Koordinationsgitter. Dies Bedürfnis besteht hier auch gar nicht so sehr; denn Gasmoleküle kennen wir von allen Verbindungen, während Koordinationsgitter z. B. von BF_3, CCl_4 usw. nicht bekannt sind. Wir brauchen also nur M_{exp} für die Hauptgruppen, was wir definitionsgemäss gleich M_{norm} setzen, auszurechnen, als Funktion von $(r_{Kat} + r_{An})$ aufzuzeichnen und können dann für jeden beliebigen Wert von r_{Kat} leicht M_{norm} interpolieren.

[1]) M_{exp} ist natürlich sehr verschieden von der Dissoziationsarbeit in Atome.

in Elektronen-Volt).

	F_3	Cl_3	Br_3	J_3		Cl_4
B	0·2	0·4	0·5	0·7	*C*	0·5
Al	(1·8)	0·9	0·5	0·6	*Si*	0·5
Sc		(1·3)	(1·1)	(1·1)	*Ti*	0·5
Y		(2·5)	(2·2)	(2·0)	*Zr*	(1)
La		(3)	(2·8)	(2·5)	*Hf*	(1)
					Th	(2)
Ga		(0·4)	(0·6)	(0·8)	*Ge*	(0·5)
In		(1·1)	(0·8)	(0·8)	*Sn*	0·5
Tl		(0·4)				

Da die Berechnung von M_{exp} ziemlich stark von den Sublimationswärmen abhängt (wenigstens bei Mono- und Dihalogeniden), sind in Tabelle 7 die benutzten Sublimationswärmen (S_{Verb}) zusammengestellt.

Für verschiedene Verbindungen der Hauptgruppen, z. B. $ZrCl_4$, kann man M_{exp} noch nicht berechnen, weil die Ionisierungsarbeiten noch nicht vollständig bekannt sind. Man kann dann aber so vorgehen, dass man mit den a'-Werten U_{norm} berechnet und so aus $U - S$ einen angenäherten M-Wert erhält.

Ehe aber die „Molekülenergie-Quotienten“ $\frac{M_{exp}}{M_{norm}}$ besprochen werden, sei zunächst die Frage behandelt, ob Gasmoleküle mit edelgasartigen Kationen wirklich als „normal“ bezeichnet werden können, d. h. ob sie sich unter der Annahme berechnen lassen, dass sie aus Ionen aufgebaut sind. Im folgenden Abschnitt a) sind daher modellmässige Berechnungen der Molekülenergie für einige Halogenide durchgeführt und die erhaltenen M_{theor}-Werte mit den M_{exp}- (bzw. was dasselbe ist, den M_{norm})-Werten für Halogenide der Hauptgruppen verglichen. Da die Übereinstimmung befriedigend ist, wird dann im Abschnitt b) (S. 25) der Ausdruck $\frac{M_{exp}}{M_{norm}}$ für die Halogenide der Nebengruppen besprochen.

a) Berechnung von M_{theor} und Vergleich mit M_{norm}.

Die Molekülenergie setzt sich aus drei Anteilen zusammen:

1. Coulombscher Anziehung,

2. Bornscher Abstossung (einschliesslich der Resonanzwirkung der Edelgasschalen aufeinander),

3. Polarisationseinflüssen.

Kennt man sichere theoretische Ansätze für alle drei Anteile, so lassen sich im Prinzip die wichtigsten Eigenschaften der Moleküle (Atomabstände, Molekülenergie, Dipol- und höhere Momente) berechnen.

Derartige Rechnungen haben zuerst BORN und HEISENBERG[1]) für die gasförmigen Alkalimetallhalogenide durchgeführt. Die Rechnungen ergeben — wenn man die Sublimationswärmen der Alkalihalogenide auf $T = 0$ umrechnet — keine besonders gute Übereinstimmung mit der Erfahrung[2]); zum mindesten sind die Werte für die Molekülenergien nicht besser, als die von REIS[3]) unter der Annahme starrer Ionen berechneten. Die Tatsache, dass eine Verfeinerung der Theorie hier keine Verbesserung der Ergebnisse herbeiführt, ist jedoch nicht sehr schwerwiegend. Denn die Polarisationseffekte betragen hier oft weniger als 10% (maximal 20%) und die Unsicherheiten, z. B. bei der Berechnung der Abstossungskräfte sowie der Polarisierbarkeit α der Ionen und damit der Abstände r, sind nahezu ebenso gross. SOMMERMEYER[4]) konnte indessen zeigen, dass die auf dem BORN-HEISENBERGschen Modell berechneten Grundschwingungsquanten gut mit der Erfahrung übereinstimmen; bei den höheren Schwingungen zeigen sich allerdings Unterschiede; SOMMERMEYER weist darauf hin, dass n und α offenbar Funktionen von r sind und gibt den qualitativen Verlauf dieser Funktionen an.

Aus den BORN-HEISENBERGschen Berechnungen kann sich also schon deshalb kein überzeugender Beleg für die Notwendigkeit, bei Gasmolekülen die Polarisierbarkeit zu berücksichtigen, ergeben, weil die Effekte hier zu klein sind.

Ebensowenig kann die Berechnung von $SiCl_4$, also eines wesentlich komplizierteren Modells, durch G. JOOS[5]) voll befriedigen; die Rechnung ist für ein System mit punktförmigem Kation durchgeführt, gilt also auch für CCl_4. Sie führt zwar zu einem befriedigenden Wert für die Molekülenergie (berechnet nach JOOS 124 E.V., gefunden für CCl_4 143, für $SiCl_4$ 102 E.V.); jedoch ergibt sich die Dimension des Moleküls als zu klein, denn für den Abstand $Cl—Cl$ fand JOOS 2·59 Å, während inzwischen experimentell für CCl_4 2·98 Å, für $SiCl_4$ 3·29 Å gefunden sind[6]).

Der schwächste Punkt derartiger Rechnungen ist[7]) die Berücksichtigung des Abstossungsgliedes. Da es noch nicht möglich ist, für dieses einen ganz befriedigenden Ansatz zu geben, es aber andererseits in jede Berechnung der Gleichgewichtslage entscheidend eingeht, ist es geeigneter, nicht die Moleküldimensionen aus den Gleich-

[1]) BORN und HEISENBERG, Z. Physik **23**, 88. 1924. [2]) Die Übereinstimmung erscheint in der Originalabhandlung zu gut, weil statt der Sublimationswärme bei $T = 0$ die Verdampfungswärme bei hohen Temperaturen benutzt ist. Vgl. dazu K. FAJANS, Z. Krist. **61**, 45. 1924, sowie H. HANSEN, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 5. 1930. [3]) REIS, Z. Physik **1**, 294. 1920. [4]) SOMMERMEYER, Z. Physik **56**, 548. 1929. [5]) G. JOOS, Physikal. Z. **26**, 734. 1925. [6]) Nach privater Mitteilung von Herrn WIERL sind dies die zur Zeit zuverlässigsten Werte. [7]) Wie JOOS selbst hervorhebt!

gewichtsbedingungen zu berechnen, sondern sie als bekannt vorauszusetzen.

Auf diesem Wege haben VAN ARKEL und DE BOER[1]) die Molekülenergien der *C*- und *Si*-Halogenide — einschliesslich der Wasserstoffverbindungen — berechnet und recht gute Übereinstimmung mit der Erfahrung gefunden. Allerdings zeigen neuere Messungen, dass die von diesen Autoren benutzten Abstände etwas zu klein waren.

Durch die Arbeiten von DEBYE und Mitarbeitern[2]) einerseits, MARK und WIERL[3]) andererseits kennt man nämlich die Abstände *r* vom Halogen- zum Zentralatom für einige Tetrachloride; ausserdem liegen Kristalluntersuchungen von CBr_4 und CJ_4[4]) sowie von GeJ_4[5]) und SnJ_4[6]) vor. Die Untersuchungen liefern — wie WIERL bereits hervorhob — das bemerkenswerte Ergebnis, dass die gemessenen Abstände ziemlich genau gleich der Summe der GOLDSCHMIDTschen Radien[7]) sind (Tabelle 8).

Tabelle 8. Abstände *r* Zentralatomhalogen in Å.

	Summe der Ionenradien nach GOLDSCHMIDT (abzüglich 6%)	Aus Röntgenmessungen an		Elektronenbeugung an Gasmolekülen[9])	Δ in Proz.
		Gittermolekülen	Gasmolekülen		
CCl_4	1·85[8])		1·83	1·82	+1
$SiCl_4$	2·07			2·02	+2
$TiCl_4$	2·30			2·21	+4
$GeCl_4$	2·12			2·10	+1
$SnCl_4$	2·40			2·33	+3
CBr_4	1·99	(2·1—2·4)			
CJ_4	2·20	(2·2—2·5)			
GeJ_4	2·48	2·57			−3
SnJ_4	2·76	2·65			+4

[1]) VAN ARKEL und DE BOER, Z. Physik **41**, 38. 1927. [2]) DEBYE und Mitarbeiter, Z. Elektrochem. **36**, 612. 1930. [3]) MARK und WIERL, Z. Elektrochem. **36**, 675. 1930. Leipziger Vorträge **1930**, 13. [4]) H. MARK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 1822. 1924. [5]) JAEGER, TERPSTRA und WESTENBRINK, Pr. Acad. Amsterdam **28**, 747. 1925. [6]) DICKENSON, J. Am. chem. Soc. **45**, 958. 1923. Z. Krist. **64**, 400. 1926. [7]) Wegen der hier vorliegenden Koordinationszahl 4 sind um 6% verkleinerte Werte eingesetzt. [8]) GOLDSCHMIDT gibt für $r_{C^{++++}} \leq 0{\cdot}2$ Å, PAULING 0·15 Å. Wir benutzen 0·16 Å. [9]) Die hier angegebenen Werte sind gegenüber den Angaben von R. WIERL (Leipziger Vorträge **1930**, 21) auf Grund privater Mitteilung von Herrn R. WIERL zum Teil eine Kleinigkeit verändert.

	Trihalogenide gleichs. Dreieck $a = r \cdot \sqrt{3}$ $\cos\varphi = \frac{1}{2}\sqrt{3}$	**Tetrahalogenide** Tetraeder $a = \frac{4r}{\sqrt{6}}$ $\cos\varphi = \frac{1}{3}\sqrt{6}$	**Hexahalogenide** Oktaeder $a = r \cdot \sqrt{2}$ $\cos\varphi = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{2}$
A Coulombsche Anziehung bzw. Abstossung	$A = +7{\cdot}27 \cdot \frac{e^2}{r}$	$A = +12{\cdot}32 \cdot \frac{e^2}{r}$	$A = +26{\cdot}04 \cdot \frac{e^2}{r}$
Dipolmoment, das im Anion induziert wird	$p = \alpha \left\{ \frac{3e}{r^2} - \frac{2e \cdot \cos\varphi}{a^2} - \frac{2p(1+\cos^2\varphi)}{a^3} \right\}$	$p = \alpha \left\{ \frac{4e}{r^2} - \frac{3e \cdot \cos\varphi}{a^2} - \frac{3p(1+\cos^2\varphi)}{a^3} \right\}$	$p = \alpha \left\{ \frac{6e}{r^2} - \frac{4e \cdot \cos\varphi}{a^2} - \frac{e}{4r^2} - \frac{4p \cdot (1+\cos^2\varphi)}{a^3} - \frac{2p}{8r^3} \right\}$
B Einwirkung der Dipole auf die Ladungen	$B = +\frac{3 \cdot 3ep}{r^2} - \frac{3 \cdot ep \cdot \cos\varphi}{a^2}$	$B = +\frac{4 \cdot 4ep}{r^2} - \frac{4 \cdot 3ep \cdot \cos\varphi}{a^2}$	$B = +\frac{6 \cdot 6ep}{r^2} - \frac{6 \cdot 4ep\cos\varphi}{a^2} - \frac{3 \cdot 2ep}{4r^2}$
C Gegenseitige Abstossung der Dipole	$C = -\frac{3 \cdot p^2}{a^3}(1+\cos^2\varphi)$	$C = -\frac{6 \cdot p^2}{a^3}(1+\cos^2\varphi)$	$C = -\frac{12 \cdot p^2(1+\cos^2\varphi)}{a^3} - \frac{6p^2}{8r^3}$
D Erzeugung der Dipole	$D = -\frac{3 \cdot p^2}{2\alpha}$	$D = -\frac{4 \cdot p^2}{2\alpha}$	$D = -\frac{6 \cdot p^2}{2\alpha}$

Es bedeuten: a den Abstand zwischen zwei benachbarten Halogenen, r den Abstand Zentralatom—Halogen, φ den Winkel zwischen a und r, α die Polarisierbarkeit des Anions.

Obige Werte sind, um sie in E.V./Mol auszudrücken, mit $6{\cdot}28 \cdot 10^{11}$ zu multiplizieren, wenn man e in elektrostatischen Einheiten und r in Zentimetern rechnet.

Diese experimentellen Feststellungen geben für die Berechnung von Molekülmodellen eine viel sichere Grundlage als bisher; denn man kann jetzt von einigermassen sicheren Abständen ausgehen. Es schien daher erwünscht, Tri-, Tetra- und Hexahalogenide neu zu berechnen.

Dabei musste man sich selbstverständlich mit einer Übereinstimmung zufrieden geben, die innerhalb der Leistungsfähigkeit der Rechnung liegt. Vor allem kam es darauf an, die Vernachlässigungen bei der Berechnung sorgfältig zu diskutieren. Bei den Ergebnissen war weniger auf genaue zahlenmässige Übereinstimmung Gewicht zu legen als darauf, dass der Gang der Werte dem Experiment entspricht.

Für die Rechnung wurde für Hexahalogenide die Summe der GOLDSCHMIDT-Radien eingesetzt. Für Tetra- und Trihalogenide wurden entsprechend den Erfahrungen von GOLDTSCHMIDT an Koordinationsgittern um 6 bzw. 10% kleinere Werte gewählt.

Die Berechnung der Molekülenergie M_{theoret} ist bei Kenntnis von r leicht durchzuführen. Es gilt: $M_{\text{theoret}} = A + B + C + D + E$; die Bedeutung von A, B, C, D ergibt sich aus der vorstehenden Zusammenstellung; E, das nicht aufgeführt ist, bedeutet die BORNsche Abstossung (siehe die Zusammenstellung S. 20)[1].

Im einzelnen ist zu der Rechnung noch folgendes zu bemerken:

Für die Polarisierbarkeit α darf man nicht die aus den Refraktionen für freie Ionen folgenden Werte einsetzen, weil sich durch die Erzeugung des Dipols die Polarisierbarkeit vermindert; für α ist also ein Mittelwert zwischen den für freie gasförmige Ionen und den für die betreffende Verbindung gültigen Werten einzusetzen. Nun ändern sich die letzteren bei den verschiedenen Verbindungen; man müsste also für jede Verbindung, d. h. für jedes r, einen individuellen Mittelwert für α benutzen. Andererseits ist aber der durch den α-Wert bestimmte Einfluss der Dipole für den Wert der Molekülenergien nur bei sehr kleinen Kationen von entscheidender Bedeutung, für Stoffe wie $ThCl_4$ macht eine geringe Variation von α nicht mehr viel aus. Infolgedessen sind auf Grund der von FAJANS und JOOS[2]) für BCl_3, CCl_4, $SiCl_4$, BBr_3, $SiBr_4$ und SF_6 berechneten Anionenrefraktionen durchweg folgende Werte für die Ionenpolarisation benutzt: F^- 2·3, Cl^- 8·0, Br^- 11·0, J^- 17·0 cm³.

---

[1]) Die bei der Molekülbildung gewonnenen Energiebeträge sind positiv, die aufzuwendenden negativ eingesetzt. [2]) FAJANS und JOOS, Z. Physik **23**, 1. 1924.

Eine Berechnung des Abstossungsgliedes ist nicht versucht. Im allgemeinen beträgt es etwa 10% der Molekülenergie. Bei den vorliegenden Berechnungen ist nichts dafür in Ansatz gebracht, die berechneten Werte sollten also aus diesem Grunde zu gross sein.

Ferner sind aber auch eine Reihe Vernachlässigungen in der Rechnung, auf Grund deren die erhaltenen Werte zu niedrig sein müssen.

α) Benutzt man für die Rechnung einen Abstand r, der gleich der Entfernung der Kerne[1]) ist, so begeht man einen Fehler. Denn infolge der durch die einseitige Polarisation erfolgten Verzerrung des Anions liegt dessen „elektrischer Schwerpunkt", der für r massgebend ist, etwas vom Kern des Anions entfernt auf das Zentralatom zu. r ist also kleiner als der Kernabstand. Infolgedessen erhält man zu kleine Molekülenergien. Dieser Fehler wird bei einem „harten" und kleinen Anion (F^-) klein, bei einem grossen „weichen" Anion (J^-) erheblicher sein.

β) Bei sehr kleinen r-Werten darf man nicht allein die Dipole in Rechnung stellen, sondern man erhält noch positive Zusatzbeträge infolge des Einflusses der höheren Pole (Quadrupole, Oktopole usw.).

γ) Die wesentlichste Vernachlässigung dürfte aber darin liegen, dass bei den angewendeten Formeln das auf das Anion einwirkende inhomogene Feld ersetzt ist durch ein homogenes, das die im Mittelpunkt des Anions vorhandene Feldstärke besitzt. Das ist namentlich bei grosser Inhomogenität des Feldes — d. h. bei hoher Ladung und kleinem r — sicher nicht mehr zulässig. Denn infolge der Inhomogenität wird die Wirkung des Feldes auf die Elektronen, die sich sehr nahe am Kation befinden, sehr viel grösser sein als auf die weiter entfernten, jenseits des Kerns befindlichen. Damit wird ein Effekt zustande kommen, der — ähnlich den „Tauchbahnen" des Bohrschen Modells — zu einer erheblichen Vergrösserung der Anziehung und damit der Molekülenergien führen kann.

Dass recht erhebliche Verzerrungen stattfinden müssen, ergibt sich auch aus folgendem:

Nimmt man an, dass die Goldschmidtschen Radien der tatsächlichen Raumerfüllung entsprechen — was allerdings sicher nicht streng richtig ist — so haben bei nahezu allen flüchtigen Halogeniden die kugelförmig gedachten Anionen um das Kation gar keinen Platz.

Übersieht man alle diese in der Rechnung noch nicht berücksichtigten Einflüsse, so hat man folgende Abweichungen der Rechnungsergebnisse von der Wirklichkeit anzunehmen:

Fluoride sollten durchweg kleinere experimentelle Werte für die Molekülenergie zeigen, als die Rechnung ergibt, da hier die Nichtberücksichtigung der Abstossung das Entscheidende ist.

Bei Jodiden dürften die berechneten Werte bei grossem r etwas zu gross, bei kleinem r etwa richtig, bei sehr kleinem r und hoher

[1]) Bei den Messungen mit Elektronenstrahlen misst man die Lage der Kerne; für die Röntgenmessungen ist im wesentlichen die Lage der innersten Elektronen von Bedeutung, die bei der Polarisation nur wenig aus ihrer Gleichgewichtslage verschoben sein werden; man misst also praktisch auch hier den Kernabstand.

Ladung des Zentralions schon etwas zu klein sein, da hier die Vernachlässigung der Abstossung durch die übrigen Einflüsse überkompensiert wird. Chloride und Bromide sollten zwischen beiden Grenzfällen liegen.

Tabelle 9. Ergebnisse der Berechnung von M_{theor} für Tetrahalogenid-Modelle. (Alle Angaben in Elektronen-Volt.)

Abstand Zentral-ion-Halogen $r \cdot 10^8$ [1]	Grösse des induzierten Dipolmoments $p \cdot 10^{18}$	*A* COULOMBscher Anteil	*B* Anziehung der Dipole	*C* Gegenseitige Abstossung der Dipole	*D* Erzeugung der Dipole	*M* Molekülenergie	Anteil der Polarisationsenergie an *M* in Proz.
				Fluoride.			
1·4	4·93	+125·8	+92·9	−12·8	−33·7	172·2	37
1·6	4·16	+110·2	+60·0	− 6·1	−24·0	140·1	27
2·0	2·95	+ 88·1	+27·2	− 1·6	−12·1	101·6	16
2·5	2·00	+ 70·5	+11·8	− 0·4	− 5·5	76·4	9
				Jodide.			
2·2	11·8	+ 80·0	+90·0	−19·3	−25·6	125·1	56
2·3	11·4	+ 76·6	+79·6	−15·4	−24·4	116·4	52
2·5	10·5	+ 70·5	+62·3	−10·3	−20·9	101·6	44
3·0	8·5	+ 58·7	+34·9	− 3·9	−13·6	76·1	29
3·5	6·8	+ 50·3	+20·5	− 1·6	− 8·7	60·5	20

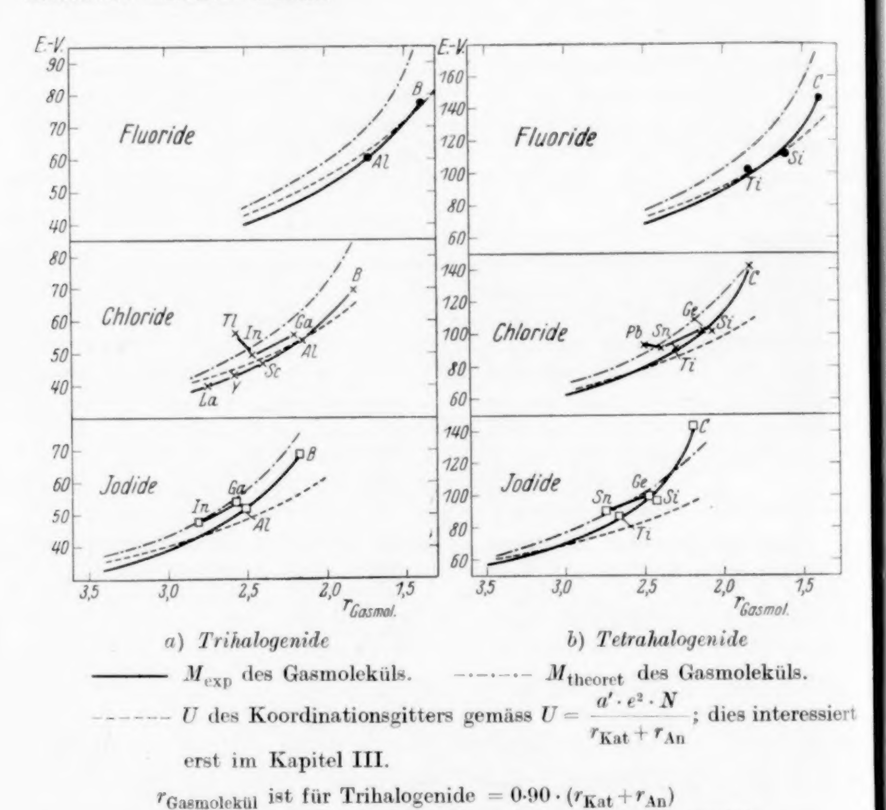
Damit man einen Eindruck gewinnt, wieviel die einzelnen Posten der Rechnung ausmachen, zeigt Tabelle 9 das Ergebnis für Tetrafluoride und Tetrajodide. Ausserdem sind in Fig. 1a und 1b die gefundenen und berechneten Kurven für die Molekülenergie zusammengefasst. Die Figuren zeigen, dass der berechnete Verlauf in grossen Zügen gut dem gefundenen entspricht; die Abweichungen der experimentellen Werte von den berechneten sind genau diejenigen, die man wegen der Unvollkommenheit der Rechnung erwarten sollte.

Von Hexahalogeniden wurden SF_6 und SCl_6 berechnet. Einer experimentellen Molekülenergie von 271 E.V. für SF_6 entspricht gut der berechnete Wert 288 E.V. Für ein hypothetisches SCl_6 berechnet sich die Molekülenergie zu 240 bis 250 E.V. und eine negative Bildungswärme. Danach ist SCl_6 aus energetischen Gründen nicht stabil[2]).

[1]) Diese r-Werte entsprechen $(r_{Kat} + r_{An})$-Werten, die um 6% grösser sind.

[2]) Ebenso dürfte auch die Nichtexistenz von OF_6 und PJ_5 aus energetischen Gründen folgen. GALL und SCHÜPPEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 484. 1930) haben kürzlich das Misslingen ihrer Versuche zur Darstellung von $P(SCN)_5$ damit erklärt,

Für alle flüchtigen Halogenide, deren Kation **Edelgaskonfiguration** besitzt, bietet demnach die **Auffassung, dass sie im Molekül aus Ionen aufgebaut sind, energetisch keine Schwierigkeiten**. Wir werden auf dieses Ergebnis in Abschn. III noch zurückkommen; vorläufig sehen wir darin eine Bestätigung für unsere Annahme, dass wir diese Halogenide als „normale" Ionenmoleküle ansehen dürfen.



a) Trihalogenide *b) Tetrahalogenide*

——— M_{exp} des Gasmoleküls. -·-·-·- $M_{theoret}$ des Gasmoleküls.

------ U des Koordinationsgitters gemäss $U = \frac{a' \cdot e^2 \cdot N}{r_{Kat} + r_{An}}$; dies interessiert erst im Kapitel III.

$r_{Gasmolekül}$ ist für Trihalogenide $= 0{\cdot}90 \cdot (r_{Kat} + r_{An})$
für Tetrahalogenide $= 0{\cdot}94 \cdot (r_{Kat} + r_{An})$ gesetzt.

Fig. 1. Vergleich von gefundenen und berechneten Molekülenergien.

---

dass um ein P-Atom fünf Rhodangruppen nicht Platz hätten. Ohne auf die sehr anfechtbare Grundlage dieser Berechnung einzugehen, sei doch darauf hingewiesen, dass danach beim Kohlenstoff, wenn man das Diamantvolumen zugrunde legt, schon CCl_4 nicht beständig sein dürfte! Geht man vom Graphit aus — was sicher äusserst bedenklich ist! — so wäre zwar das Chlorid und Bromid noch existenzfähig, CJ_4 aber nicht mehr.

Es darf hier schon darauf hingewiesen werden, dass M eine ganz andere Funktion von r ist als U; nur U ist angenähert proportional $\frac{1}{r}$; M dagegen fällt mit steigendem r viel schneller als $\frac{1}{r}$. Man erkennt diese verschiedene Abhängigkeit deutlich aus Fig. 1, in der die U-Werte als punktierte Linien eingetragen sind. Näher wird hierauf im Abschn. III zurückzukommen sein.

b) $\frac{M_{exp}}{M_{norm}}$ für Gasmoleküle der Nebengruppen.

Fig. 1 und Tabelle 10 zeigen, dass die Gasmoleküle der Nebengruppen sich energetisch von denen der Hauptgruppen noch stärker unterscheiden als die Gitter. So ist z. B. $\frac{U_{exp}}{U_{norm}}$ für $[AgCl]$ 1·16, $\frac{M_{exp}}{M_{norm}}$ dagegen 1·2$_0$; noch viel grösser sind die Unterschiede für AgJ (1·24 gegen 1·3$_8$) oder die Cu(1)-Halogenide ($CuCl$: 1·21 gegen 1·5; CuJ: 1·30 gegen 1·6). Dieser stärkeren Abweichung entspricht unter anderem, dass — wie FRANCK

Tabelle 10. Molekülenergie-Quotienten $\frac{M_{exp}}{M_{norm}}$.

	Cl	Br	J
Cu	1·5	1·5	1·6
Ag	1·2$_0$	1·2$_5$	1·3$_8$
Au	1·8	1·9	2·0
	Cl_2	Br_2	J_2
Zn	1·1$_8$	1·1$_9$	1·2$_0$
Cd	1·2$_1$	1·2$_2$	1·2$_3$
Hg	1·3$_3$	1·3$_5$	1·3$_8$
	Cl_3	Br_3	J_3
Ga	1·0$_3$	1·0$_3$	1·0$_5$
In	1·0$_9$	1·0$_9$	1·1$_2$
Tl	1·3		
	Cl_4	Br_4	J_4
Ge	1·0$_2$	1·0$_3$	1·0$_6$
Sn	1·0$_8$	1·0$_8$	1·1$_2$
Pb	1·2		

$TlCl$	$TlBr$	TlJ	$PbCl_2$	$PbBr_2$	PbJ_2
1·1$_8$	1·2$_2$	1·3$_2$	1·1$_5$	1·1$_6$	1·1$_9$

und KUHN[1]) gefunden haben — die gasförmigen *Ag*-Halogenide sich bei der photochemischen Zerlegung nicht mehr wie „Ionenmoleküle" verhalten — wie etwa die Natriumhalogenide —, sondern wie J_2, d. h. ein Molekül mit Atombindung. Ferner drückt sich die experimentell längst bekannte Tatsache, dass $GeCl_4$ und insbesondere $SnCl_4$ und $PbCl_4$, sowie die entsprechenden Verbindungen der dritten Gruppe Molekülgitter bilden, während die Verbindungen der Hauptgruppen mit etwa dem gleichen Radius des Kations in Koordinations- (bzw. Schichten-) Gittern kristallisieren, auch energetisch deutlich aus. Eine Besprechung im einzelnen ist nicht erforderlich; wir können uns hier auf die ausführlichen Darlegungen von Abschn. I beziehen.

Ob auch hier, wie bei den Koordinationsgittern (vgl. S. 14) der Vergrösserung der Molekülenergien eine Abstandsverkleinerung entspricht, lässt sich noch nicht mit Sicherheit sagen[2]). Man wird hier weitere systematische Messungen an Gasmolekülen abzuwarten haben, die nach Mitteilung von Herrn MARK beabsichtigt sind.

Sind schon bei Kationen mit 18 Aussenelektronen ziemlich grosse Abweichungen zwischen gefundenen und berechneten Molekülenergien vorhanden, so versagt die Rechnung in noch viel stärkerem Masse, wenn es sich um Ionen mit unvollständiger Elektronenhülle handelt. Darüber wird im Abschn. III Näheres auszuführen sein.

III. Energetische Betrachtungen des Überganges zwischen Atom- und Ionenbindung.

Schliesslich sei anhand des in Abschn. I und II gegebenen Materials die Frage kurz diskutiert, ob es möglich ist, auf Grund der energetischen Verhältnisse die Grenze zwischen Ionen- und Atombindung festzulegen. Diese Frage ist bereits an anderer Stelle[3]) ausführlicher behandelt, soll aber doch hier noch mit kurzen Worten gestreift werden, da man auf Grund der kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen und bereits mehrfach erwähnten Abhandlung von RABINOWITSCH und THILO[4]) von der Leistungsfähigkeit energetischer Betrachtungen für diese Zwecke ein allzu günstiges Bild erhalten könnte.

---

[1]) FRANCK und KUHN, Z. Physik **44**, 607. 1927. [2]) Einen Hinweis dafür könnte man vielleicht darin sehen, dass die experimentell gefundene Differenz der *r*-Werte von GeJ_4 und SnJ_4 ($0 \cdot 08 \cdot 10^{-8}$), viel kleiner ist als der von $GeCl_4$ und $SnCl_4$ ($0 \cdot 23 \cdot 10^{-8}$); dies letztere entspricht gut der nach GOLDSCHMIDT berechneten Differenz ($0 \cdot 28 \cdot 10^{-8}$). [3]) Vortrag auf der Bunsen-Gesellschaft, vgl. Z. Elektrochem. **36**, 704. 1930. [4]) RABINOWITSCH und THILO, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 284. 1930.

Betrachtet man eine Reihe wie LiF, BeF_2, BF_3, CF_4, NF_3, OF_2, F_2, so kann man folgendes aussagen: Im **festen** (und flüssigen) Zustande zeigt sich in verschiedenen Eigenschaften zwischen BeF_2 und BF_3 ein scharfer Sprung: LiF und BeF_2 sind nicht flüchtige Koordinationsgitter, BF_3 und die folgenden Glieder kondensieren sich erst bei sehr tiefen Temperaturen, und zwar höchst wahrscheinlich zu Molekülgittern; bei Zimmertemperatur sind sie gasförmig. Der Unterschied in den Eigenschaften ist auf Grund des verschiedenen Gitterbaues ohne weiteres zu verstehen und durch die Begriffe „Koordinations"- und „Molekül"-Gitter genügend charakterisiert.

Für den **gasförmigen** Zustand gilt, dass LiF im Molekül sicher Ionenbindung besitzt, F_2 ebenso sicher Atombindung. Darunter versteht man nach Franck, dass Ionenmoleküle bei Erhöhung der reinen Schwingungsenergie in Ionen, Atommoleküle in Atome zerfallen. Es ist ferner sicher, dass der polare Charakter in der genannten Reihe wegen der steigenden Deformation immer schwächer wird; das Endglied F_2 ist ganz unpolar. Die Frage entsteht, ob es möglich ist nachzuweisen, dass an einer bestimmten Stelle ein sprunghafter Übergang der einen Bindungsart in die andere erfolgt.

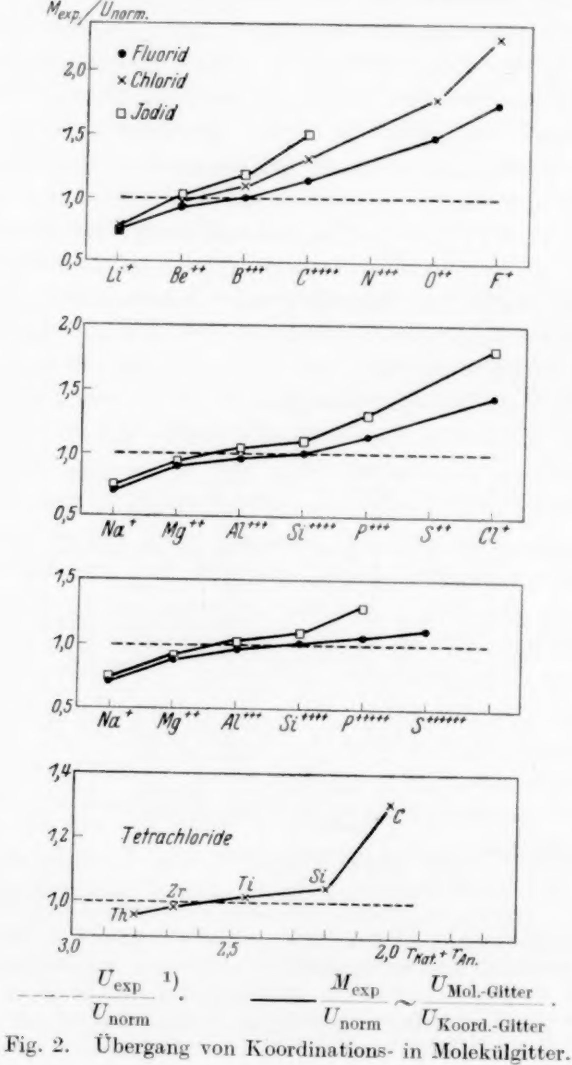
Es gibt bisher kein Kriterium, das in der angegebenen Reihe gestatten würde, eine solche Grenze festzulegen[1]). Manche Autoren haben geglaubt, dass mit dem Übergang vom Koordinations- zum Molekül**gitter** gleichzeitig auch **innerhalb des Einzelmoleküls** der Übergang von der Ionen- zur Atombindung erfolgt. Es ist bereits von verschiedener Seite[2]) darauf hingewiesen, dass dieser Übergang bei einer elektrostatischen Auffassung der Bindung energetisch leicht erklärt werden kann, ohne dass man einen Wechsel der Bindungsart anzunehmen braucht. Da man aber die hier vorhandenen Eigenschaftssprünge in der Literatur immer wieder als Kriterium für das Auftreten von Atombindung benutzt, so sei noch einmal auf diese Frage eingegangen.

---

[1]) Es gibt zwar in Einzelfällen verschiedene Möglichkeiten, aber diese sind durchweg noch nicht allgemein anwendbar; auch fehlt bisher der Nachweis, dass verschiedene Methoden dasselbe Ergebnis liefern; näheres vgl. Z. Elektrochem. **36**, 704. 1930. [2]) Z. B. von F. Hund (Z. Physik **34**, 833. 1925), W. Biltz und W. Klemm (Z. anorg. Ch. **152**, 286/87. 1926) sowie neuerdings von H. Hansen (Z. physikal. Ch. (B) **8**, 14. 1930).

Übergang von Koordinations- in Molekülgitter.

Wir verfolgen zu diesem Zweck in Reihen wie der oben genannten den Gang der Quotienten $\frac{U_{\text{Mol.-Gitter}}}{U_{\text{Koord.-Gitter}}}$, der gleich ist dem Quotienten $\frac{U_{\text{Mol.-Gitter}}}{U_{\text{norm}}}$. Ist dieser Quotient kleiner als 1, so heisst das, dass bei



$- - - \frac{U_{\text{exp}}}{U_{\text{norm}}}$ [1]. $\quad$ —— $\frac{M_{\text{exp}}}{U_{\text{norm}}} \sim \frac{U_{\text{Mol.-Gitter}}}{U_{\text{Koord.-Gitter}}}$.

Fig. 2. Übergang von Koordinations- in Molekülgitter.

[1]) Definitionsmässig = 1·00.

$T = 0°$ — auf diese Temperatur beziehen sich alle diese Berechnungen — das Koordinationsgitter gegenüber dem Molekülgitter stabil ist. Ist der Quotient grösser als 1, so ist das Koordinationsgitter gegenüber dem Molekülgitter instabil. Da die Energiedifferenz zwischen Molekülgitter und freiem Molekül in erster Annäherung zu vernachlässigen ist, ist $\frac{U_{\text{Mol.-Gitter}}}{U_{\text{norm}}}$ ungefähr gleich $\frac{M_{\text{exp}}}{U_{\text{norm}}}$. Dieser zweite Ausdruck ist bequemer, da man M_{exp} leichter mit theoretisch zu berechnenden Werten vergleichen kann als $U_{\text{Mol.-Gitter}}$.

Fig. 2 zeigt den Verlauf dieses Quotienten in einigen Reihen. Man sieht, dass die Werte des Quotienten erst kleiner sind als 1, dann durch den Wert 1 hindurchgehen und schliesslich grösser als 1 werden. Zunächst sind also Koordinationsgitter stabil, dann Molekülgitter. Dies gilt sowohl, wenn man in den Horizontalen von links nach rechts als auch wenn man in den Vertikalen von unten nach oben geht.

Nun ist im Abschn. II gezeigt worden, dass man alle Moleküle, deren Kation Edelgaskonfiguration besitzt, richtig berechnen kann, wenn man annimmt, dass sie aus Ionen aufgebaut sind. Der Schnittpunkt der Gitternergie U des Koordinationsgitters und der Molekülenergie M folgt also bei einer Auffasung als Ionen-Bindung notwendigerweise daraus, dass M und U andere Funktionen von r sind, weil im Molekül der Einfluss der Polarisation viel grösser ist als im Koordinationsgitter[1]); es besteht gar keine Notwendigkeit, hierfür einen Wechsel der Bindungsart anzunehmen.

---

[1]) Das haben offenbar RABINOWITSCH und THILO nicht erkannt. In der genannten Arbeit ist folgendermassen vorgegangen: Es wird die Bildungswärme V der einzelnen Verbindungen abgeschätzt, indem man im BORNschen Kreisprozess für I, E, S und D experimentelle Werte benutzt und U nach der Formel $\frac{a \cdot e^2 \cdot N}{r_{\text{Kat}} + r_{\text{An}}}$ abschätzt. Dabei bedeutet: r_{Kat} und r_{An} die Radien nach GOLDSCHMIDT und a die MADELUNG-Zahl, für die für Mono- und Dihalogenide die grössten überhaupt möglichen Werte eingesetzt werden; für Tri- und Tetrahalogenide wird a abgeschätzt. Es wird dann folgendermassen gefolgert: 1. Ergibt sich V als positiv, so ist die betreffende Verbindung als Ionenverbindung beständig. 2. Ist V negativ, so sind zwei Fälle möglich: a) entweder ist die Verbindung überhaupt nicht existenzfähig oder aber b) sie ist nur als Atom-, nicht aber als Ionenverbindung beständig.

Diese Art der Schlussfolgerung führt die Verfasser in vieler Beziehung zu sehr wertvollen Ergebnissen; für die Festlegung einer Grenze zwischen den verschiedenen Bindungsarten wird die Tragfähigkeit des Ansatzes aber überschätzt. Die benutzte Formel für die Gitterenergie ist nicht sehr genau; sie stellt nur eine erste Näherung dar, BORNsche Abstossung und Polarisationseffekte sind nicht berücksichtigt. Dies

Übergang von Ionen- in Atombindung im Einzelmolekül.

Würde an irgendeiner Stelle von Reihen wie (*LiF*) . . . (F_2) innerhalb des Einzelmoleküls ein sprunghafter Wechsel der Bindungsart erfolgen, so könnte sich dieser darin äussern, dass der Gang der Molekülenergien und damit auch der Quotienten $\frac{M_{exp}}{U_{norm}}$ [1] eine Diskontinuität zeigte. Das ist, soweit man bei der Unsicherheit der Radienschätzung [2] überhaupt bestimmte Aussagen machen kann, bei den letzten Gliedern nicht der Fall.

---

letztere mag für Koordinationsgitter unbedenklich sein; bei Molekülen und damit auch bei Molekülgittern sind die Polarisationseffekte aber sehr viel grösser, sie können nach S. 23 über 50% betragen! U bzw. M sind dann nicht mehr linear von $\frac{1}{r}$ abhängige, sondern sehr viel kompliziertere Funktionen von $\frac{1}{r}$. Die Schlüsse von Rabinowitsch und Thilo wären daher erst dann zulässig, wenn gezeigt würde, dass auch die freien Moleküle unter Annahme von Ionenbindung nicht berechenbar sind.

Dass auch für Koordinationsgitter die Tragfähigkeit des Ansatzes überschätzt ist, ergibt sich aus folgendem: Für *AgCl* und *AgJ* berechnen sich nach Rabinowitsch und Thilo Bildungswärmen von +0·7 bzw. —0·7 E.V. Daraus wird geschlossen, dass *AgCl* als Ionenbindung möglich ist, *AgJ* dagegen nicht. Der nachstehende Vergleich aller Silberhalogenide ergibt aber folgendes Bild (alle Angaben in E.V.):

	V berechnet nach Rabinowitsch und Thilo	V gef.	Differenz $V_{ber} - V_{gef}$
AgF	+2·3	+2·0	+0·3
AgCl	+0·7	+1·3	—0·6
AgBr	+0·3	+1·0	—0·7
AgJ	—0·7	+0·6	—1·3

Für eine Beurteilung wirklich brauchbar sind nur die Differenzen; wie man sieht, ist von einem Sprung zwischen *AgBr* und *AgJ* gar keine Rede, die Werte fallen vielmehr ganz regelmässig. Wir müssen daher auch hier den Schluss von Rabinowitsch und Thilo, dass man auf Grund der energetischen Verhältnisse die Bindungsart eindeutig bestimmen könne, ablehnen.

[1]) Gegenüber der etwas unübersichtlichen Darstellung von M_{exp} selbst bedeutet die Bildung des Quotienten $\frac{M_{exp}}{U_{norm}}$ nur die Bezugnahme auf ein Vergleichsmass, das den Einfluss von Ladung und Grösse des Kations ausschaltet.

[2]) N(3)-Verbindungen sind weggelassen, da sich der Radius von N^{+++} nicht sicher abschätzen lässt. Dem Verlauf der Kurve würde $r = 0·4$ Å entsprechen. Rabinowitsch und Thilo schätzen 0·7 Å ab.

Vergleicht man jedoch die Werte von M_{exp} mit M_{theor} oder, was auf dasselbe herauskommt, mit M_{norm} (vgl. Fig. 3), so erhält man ein etwas anderes Bild: Bis zur vierten Gruppe, d. h. solange Edelgaskonfiguration des Kations vorhanden ist, stimmen, wie bereits erwähnt, die beiden Quotienten befriedigend überein. Es treten aber um so grössere Abweichungen auf, je weiter man nach rechts fortschreitet, d. h. je weniger „edelgasähnlich“ das Kation wird. Man könnte hieraus vielleicht schliessen, dass der Übergang zur Nichtedelgaskonfiguration gleichzeitig das Umschlagen der Ionen- in die Atombindung bedeute.

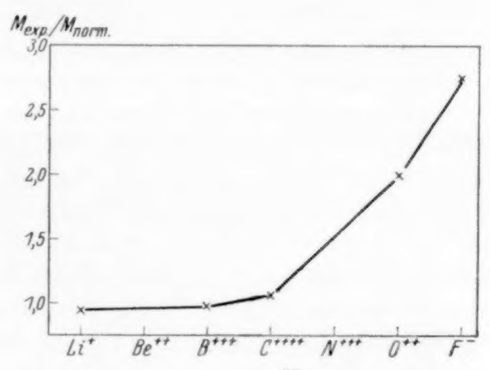


Fig. 3. Verlauf des Quotienten $\frac{M_{\text{exp}}}{M_{\text{norm}}}$ bei einigen Chloriden.

Dass man aber auch hierbei vorsichtig sein muss, zeigt eine Überlegung, wodurch denn die „Atombindung“ in bezug auf Molekülenergie und Abstände charakterisiert ist. Gasförmiges Jod hat sicher Atombindung. Man könnte versuchen, seine Molekülenergie unter der sicherlich falschen Annahme zu berechnen, das (J^+J^-) vorliegt. Ein solches Molekül sollte etwa die gleichen Dimensionen haben wie (Cs^+J^-). Versucht man, mit dem von Born und Heisenberg[1]) für dieses Molekül berechneten Abstande die Bildungsenergie von (J_2) aus gasförmigem J^+ und J^- zu berechnen unter der Annahme, dass im Molekül nicht Atom-, sondern Ionenbindung vorliegt, so erhält man einen viel zu kleinen Wert für die Molekülenergie. Nun ist tatsächlich der wirkliche Abstand im Jodmolekül um 15% kleiner als der von Born und Heisenberg für (CsJ) wahrscheinlich gemachte. Jedoch selbst wenn man den für J_2 gemessenen Abstand zugrunde legt, erhält

[1]) Born und Heisenberg, Z. Physik **23**, 388. 1924.

man immer noch eine um 30% zu kleine Molekülenergie. Man kann es demnach für die Atombindung als charakteristisch ansehen, dass der Abstand kleiner ist als bei reiner Ionenbindung, während die Molekülenergie grösser wird; aber das Steigen der letzteren ist erheblich grösser als der Verminderung der Abstände entspricht.

Genau dieses selbe Verhalten hatten wir aber[1] (vgl. S. 15) bereits als charakteristisch für Verbindungen wie *AgCl*, *AgBr* usw. im festen Zustande gefunden, für die man doch wohl kaum Atombindung annehmen kann. Die genannten Eigentümlichkeiten der Atombindung in energetischer Beziehung sind also den Ionenverbindungen durchaus nicht fremd und daher auch nicht geeignet, eine Entweder-Oder-Entscheidung zwischen den beiden Bindungsarten herbeizuführen. Vielmehr spricht gerade dieses Verhalten dafür, dass in energetischer Beziehung der Übergang kontinuierlich ist. Gewiss kann man sagen, dass Verbindungen wie *ClF*, OCl_2 usw. vom Zustande idealer Ionenbindung schon sehr weit entfernt sind, die Möglichkeit, eine scharfe Grenze zu ziehen, besteht jedoch auf Grund des energetischen Verhaltens nicht.

Freilich beweist das nicht notwendigerweise, dass eine solche nicht vorhanden sein kann. Man wird hierfür erst abwarten müssen, ob die Untersuchung weiterer Eigenschaften Handhaben für eine solche Unterscheidung liefern wird. Der Verlauf der meisten Eigenschaften ist jedenfalls, wie insbesondere K. Fajans immer wieder nachdrücklichst betont hat, kontinuierlich.

Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass nach Tabelle 3 auch beim Übergang vom [*AgBr*] zum [*AgJ*], d. h. vom *NaCl*- zum *ZnS*-Gitter, der nach Grimm und Sommerfeld[2]) dem Übergang von der Ionen- zur Atombindung entsprechen soll, keine irgend geartete Besonderheit in den Energieverhältnissen zu erkennen ist. Ebensowenig ist dies der Fall, wenn man von den Chloriden zu den Jodiden der Schwermetalle übergeht, wie unter anderem die *Zn*-, *Cd*- und *Pb*-Salze deutlich zeigen. Die Schlussfolgerung von Rabinowitsch und Thilo, dass man in den Gitterenergien „einen neuen Beweis dafür sehen könne, dass Stoffe wie CoJ_2, NiJ_2 . . . CdJ_2, *AuJ*, *AgJ*, sowie SnJ_2 . . . $HgCl_2$ (vielleicht auch *CuCl*) im festen Zustande als Atomverbindungen anzusehen seien", bedeutet also die Festlegung einer ganz willkürlichen Grenze, die dem wirklichen Verlauf nicht gerecht wird.

[1]) Allerdings für Gitter! [2]) Grimm und Sommerfeld, Z. Physik **36**, 36. 1926.

Hannover, Technische Hochschule, Institut f. anorg. Chemie.

Gesetzmässigkeiten im Kristallbau bei Hydriden, Boriden, Carbiden und Nitriden der Übergangselemente.

Von

Gunnar Hägg.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 18. 12. 30.)

Wenn bei den in der Überschrift genannten Verbindungen das Verhältnis Metalloidatomradius : Metallatomradius einen gewissen Wert nicht überschreitet, entstehen sehr einfache Kristallstrukturen, die als „Einlagerungsstrukturen" charakterisiert werden. Die Existenzbedingungen dieser Strukturen werden diskutiert, wobei weitgehende Gesetzmässigkeiten gefunden werden.

Vor etwas mehr als einem Jahre wurde vom Verfasser gezeigt[1]), wie die Phasen von H, B, C und N mit Übergangsmetallen[2]) metallisch sind im Gegensatz zu Phasen zwischen diesen Metalloiden und anderen Metallen[3]). Phasen zwischen Metallen und anderen Metalloiden als H, B, C und N zeigen nicht diese Regelmässigkeiten, die wahrscheinlich in Zusammenhang mit der kleinen Atomgrösse von H, B, C und N stehen. Ordnet man die Metalloide nach steigendem Atomradius, so bekommt man die Reihe H ($r_H = 0{\cdot}46$ Å), O ($r_O = 0{\cdot}60$ Å), N ($r_N = 0{\cdot}71$ Å), C ($r_C = 0{\cdot}77$ Å), B ($r_B = 0{\cdot}97$ Å), S ($r_S = 1{\cdot}04$ Å) usw. H, O, N, C und B sind also die fünf Metalloide mit dem kleinsten Atomradius. Dass die Oxyde nicht die Regelmässigkeiten der Hydride, Nitride, Carbide und Boride zeigen, beruht wohl darauf, dass sie alle Ionenverbindungen sind und dadurch einen ganz anderen Charakter bekommen.

Es wurde in dem zitierten Aufsatz gezeigt, dass, wenn die Metalloidatome klein im Verhältnis zu den Metallatomen sind, die Phasen immer sehr einfache Kristallstrukturen besitzen. Überschreitet der Metalloidatomradius einen gewissen Wert relativ zum Metallatom-

---

[1]) G. Hägg, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 221. 1929. [2]) Die Elemente 21 *Sc* bis 28 *Ni*, 39 *Y* bis 46 *Pd*, 57 *La* bis 78 *Pt* und 89 *Ac* bis 92 *U*, wo in jeder Reihe die hinzukommenden Elektronen sich nicht aussen, sondern in inneren Niveaus anlagern. Auch den Metallen 29 *Cu* und 79 *Au* kann unter Umständen der Charakter von Übergangselementen zugeschrieben werden. [3]) Der ausgeprägte Metallcharakter dieser Phasen geht auch durch die neulich ausgeführten Untersuchungen von W. Meissner und H. Franz (Naturw. **18**, 418. 1930) hervor, welche zeigen konnten, dass *MoC*, *NbC*, *TaC*, *VN*, *TiN* und wahrscheinlich auch *TiC* in der Nähe des absoluten Nullpunktes supraleitend sind.

radius, so werden aber die Strukturen verwickelter. Es wurde angenommen, dass, wenn die Metalloidkonzentration nicht zu hoch ist, die einfachen Strukturen immer Metallatomgitter dichtester Kugelpackungen bilden. Die seitdem ausgeführten Untersuchungen zeigen, dass auch einige andere einfache Metallatomgitter auftreten, obwohl die weitaus grösste Anzahl der einfachen Metallatomgitter dichteste Kugelpackungen sind.

In der folgenden Darstellung werden nachstehende Bezeichnungen wiederholt benutzt: M = Metall; X = Metalloid; r_M, r_X, r_{Fe} usw. gleich Wirkungsradius eines Metallatoms, Metalloidatoms, Eisenatoms usw.; r = relativer Metalloidatomradius $= r_X : r_M$.

Tabelle 1.

Relative Metalloidatomradien $r = r_X : r_M$ (r_M und r_X in Å).

	Sc	*Ti*	*V*	*Cr*	*Mn*	*Fe*	*Co*	*Ni*
r_M =	1·51	1·45	1·33	1·27	1·29	1·26	1·25	1·24
B	0·64	0·67	0·73	0·76	0·75	0·77	0·78	0·78
C	0·51	0·53	0·58	0·61	0·60	0·61	0·62	0·62
N	0·47	0·49	0·53	0·56	0·55	0·56	0·57	0·57
H	0·30	0·32	0·35	0·36	0·36	0·37	0·37	0·37

	Y	*Zr*	*Nb*	*Mo*	*Ma*	*Ru*	*Rh*	*Pd*
r_M =	1·6	1·59	1·46	1·38	—	1·32	1·34	1·37
B	0·61	0·61	0·66	0·70	—	0·73	0·72	0·71
C	0·48	0·48	0·53	0·56	—	0·58	0·57	0·56
N	0·44	0·45	0·49	0·52	—	0·54	0·53	0·52
H	0·29	0·29	0·32	0·33	—	0·35	0·34	0·34

	La—Cp	*Hf*	*Ta*	*W*	*Re*	*Os*	*Ir*	*Pt*
r_M =	1·85—1·6	1·57	1·45	1·39	1·37	1·33	1·35	1·39
B	0·52—0·61	0·62	0·67	0·70	0·71	0·73	0·72	0·70
C	0·42—0·48	0·49	0·53	0·55	0·56	0·58	0·57	0·55
N	0·38—0·44	0·45	0·49	0·51	0·52	0·53	0·53	0·51
H	0·25—0·29	0·29	0·32	0·33	0·34	0·35	0·34	0·33

	Ac	*Th*	*Pa*	*U*
r_M =	—	1·78	—	etwa 1·6
B	—	0·55	—	0·61
C	—	0·43	—	0·48
N	—	0·40	—	0·44
H	—	0·26	—	0·29

$r_B = 0·97$
$r_C = 0·77$
$r_N = 0·71$
$r_H = 0·46$

Die Bedingung für das Entstehen von einfachen Strukturen.

In der Tabelle 1 sind die relativen Metalloidatomradien $r = r_X : r_M$ für die in Frage kommenden Elementkombinationen zusammengestellt.

Die Werte r_M gründen sich, soweit möglich, auf Atomabstände der reinen Metalle in 12-Koordination gemäss den neuesten Messungen. In den Fällen, wo nur die Atomabstände in 8-koordinierten Metallgittern bekannt sind, sind die daraus erhaltenen Radienwerte mit 1·017 multipliziert. Dieser Faktor entspricht der Vergrösserung des Eisenatomradius, wenn man von 8-Koordination (α-*Fe*, nach Phragmén $a = 2{\cdot}8607$ Å) zu 12-Koordination (γ-*Fe*, nach Öhman $a = 3{\cdot}562$ Å bei Zimmertemperatur) übergeht. Dies ist nämlich der einzige Fall, wo man die Radienänderung beim Übergang 8-Koordination → 12-Koordination bei einem reinen Metall direkt gemessen hat.

Für r_C und r_N sind die von Goldschmidt angenommenen Werte benutzt. Der Wert für r_B wurde aus der Struktur von Fe_2B[1]) und der Wert von r_H aus verschiedenen Messungen an Hydriden berechnet[1]).

Bei allen Berechnungen, bei denen Wirkungsradien von Atomen verwendet werden, darf man nie ihre sehr schwankenden Werte vergessen und niemals die Anforderungen an Schlüsse, die mit Hilfe von Betrachtungen über Wirkungsradien gezogen sind, zu weit treiben. Besonders bei den in dieser Arbeit in Frage kommenden Strukturen ist die Festlegung der Werte der Metalloidatomradien ziemlich willkürlich. Die Hauptsache ist jedoch, dass die benutzten Werte die relative Grösse der Metalloidatome untereinander richtig wiedergeben.

Bei einer Phase, in welcher Metalloidatome durch Einlagerung in die Zwischenräume eines Metallgitters gelöst werden, steigen die Gitterdimensionen mit der Metalloidkonzentration. Denkt man sich alle Metalloidatome in gleichwertige Zwischenräume eingelagert — wohl die einzige Annahme, die wir machen können und durch alle Erfahrungen gestützt —, so besteht also die Lösung darin, dass eine wachsende Anzahl von gleichwertigen Zwischenräumen mit Metalloidatomen besetzt werden unter gleichzeitiger Gittererweiterung. Der Abstand Metallatomzentrum—Metalloidatomzentrum wächst also. Gemäss dem Sinn des Wortes Wirkungsradius muss man annehmen, dass Kontakt zwischen den Metalloidatomen und den nächsten Metallatomen immer vorhanden ist, so dass das Gitter als ein Bau aus sich berührenden Kugeln mit Radien gleich den Atomwirkungsradien betrachtet werden kann. Setzt man einen konstanten Metallatomradius voraus, so bekommt man also einen mit der Metalloidkonzentration wachsenden Metalloidatomradius. Dies spricht nicht gegen einen Einlagerungsmechanismus, wie den eben erwähnten, aber hebt die selbstverständliche Tatsache hervor, dass die Wirkung der eingelagerten Atome sich nicht nur bis zu den nächsten Metallatomen erstreckt.

[1]) G. Hägg, Z. physikal. Ch. (B) **11**, 152. 1930.

Um verschiedene Metalloidatomradien vergleichbar zu bekommen, muss man sie also aus Strukturen mit denselben Metalloidkonzentrationen bestimmen. Die hier für r_H, r_N und r_C benutzten Werte entsprechen alle 50 Atomproz. Metalloid. Die Abnahme der Radienwerte bei kleineren Konzentrationen zeigen die 33 Atomproz. Metalloid entsprechenden Werte $r_H = 0{\cdot}42$ Å, $r_N = 0{\cdot}69$ Å, $r_C = 0{\cdot}73$ Å und den 20 Atomproz. N entsprechenden Wert $r_N = 0{\cdot}63$ Å. Die Abnahme ist also nicht unbeträchtlich. Für den Boratomradius sind bis jetzt nur die aus Fe_2B und Ni_2B berechneten Werte 0·97 bzw. 0·96 Å bekannt.

Das theoretisch richtigste wäre unter diesen Umständen mit dem partiellen molaren Metalloidatomvolumen $\frac{\partial V}{\partial n_X}$ zu rechnen. Teils ist aber die Abhängigkeit des Volumens von der Metalloidkonzentration nicht mit genügender Genauigkeit bekannt, um diesen Ausdruck ableiten zu können, und teils ist das partielle molare Metalloidatomvolumen bei den kristallgeometrischen Überlegungen bei weitem nicht so verwendbar wie der Metalloidatomradius.

Alle untersuchten Phasen, wo $r < 0{\cdot}59$ ist, zeigen einfache Strukturen. Ist $r > 0{\cdot}59$, so sind die Strukturen mit Ausnahme einiger Grenzfälle mit r nur wenig grösser als 0·59 und sehr kleiner Metalloidkonzentrationen[1]) immer viel komplizierter. (In dem am Anfang zitierten Aufsatz wurden die Werte $r_M : r_X$ verglichen, wobei der kritische Wert zu $1{\cdot}7 = \frac{1}{0{\cdot}59}$ angegeben wurde. Die einfachen Strukturen werden gefunden, wenn $r_M : r_X > 1{\cdot}7$ ist. Aus verschiedenen Gründen wird in diesem Aufsatz immer mit dem reziproken Wert $r_X : r_M$ gerechnet.)

Es ist ja gewissermassen eine konventionelle Frage, wo die Grenze zwischen „einfachen" und „komplizierten" Strukturen liegt. Im vorliegenden Fall ist aber der Unterschied zwischen den bei $r < 0{\cdot}59$ und den bei $r > 0{\cdot}59$ auftretenden Strukturen so auffallend, dass man diese Grenze sehr leicht ziehen kann. Wie im folgenden gezeigt wird, gehören die Metallatomgitter der „einfachen" Strukturen einem von vier Typen an, wo die Metallkoordinationszahl 12 oder 8 ist und die **primitiven Elementarzellen** höchstens zwei Metallatome beherbergen. Durch die in einigen Fällen eintretenden, meistens sehr kleinen, Deformationen dieser Typen sinkt natürlich streng genommen die Koordinationszahl, aber wird nie kleiner als 4. Die **Primitivzelle** enthält auch bei diesen deformierten Strukturen nie mehr als zwei Metallatome. Die Gitter der „komplizierten" Strukturen sind mit Ausnahme von den demselben Gittertypus angehörenden Verbindungen Fe_2B und Ni_2B[2]) nicht mit Sicherheit bekannt. Beim Fe_2B-Typus, der

---

[1]) Siehe Anm. 1, S. 37. [2]) G. Hägg, loc. cit.

sicher einfacher als die Strukturen der übrigen bekannten „komplizierten" Verbindungen aufgebaut ist, ist die Koordinationszahl der Eisenatome in der ersten Sphäre 3 und die primitive Zelle enthält vier Eisenatome.

Ein Unterschied zwischen den „einfachen" und den „komplizierten" Strukturen liegt auch darin, dass bei den ersteren die Homogenitätsgebiete der Phasen beinahe immer ziemlich breit sind, während bei den letzteren bis jetzt in keinem Fall ein ausgedehntes Homogenitätsgebiet nachgewiesen ist.

Nur bei den Boriden und Carbiden sind r-Werte auf beiden Seiten des Wertes 0·59 möglich. Von Boriden sind nur *Fe*- und *Ni*-Boride bisher untersucht worden; r ist in beiden Fällen $>0{\cdot}59$ und die Strukturen sind kompliziert. Es wäre von grossem Interesse nachzusehen, ob bei den Boriden der seltenen Erdmetalle und *Th* einfache Strukturen auftreten. Die Boriden von *Y*, *Zr*, *Hf* und *U* liegen auch sehr nahe an der Grenze.

Die Carbide von *Cr*, *Mn*, *Fe*, *Co* und *Ni* entsprechen $r>0{\cdot}59$ und zeigen komplizierte Strukturen[1]). Für alle übrigen Carbide ist $r<0{\cdot}59$ und bei dreizehn untersuchten solchen Systemen sind nur einfache Strukturen bekannt.

---

[1]) Es muss bemerkt werden, dass in den Systemen *Fe*—*C* und *Mn*—*C*, wo r nur wenig grösser als 0·59 ist (0·61 bzw. 0·60), bei geringem *C*-Gehalt Phasen existieren, die einfache Strukturen besitzen. In γ-*Fe* und γ-*Mn* löst sich nämlich Kohlenstoff, wobei die Kohlenstoffatome in den Zwischenräumen der einfachen (flächenzentriert kubischen bzw. tetragonalen, aber nahe kubischen) Metallatomgitter eingelagert werden. Dasselbe gilt auch für eine Phase im ternären System *Fe*—*Mn*—*C* mit Metallatomgitter von hexagonaler dichtester Kugelpackung, die neulich in diesem Institut von E. Öhman gefunden wurde. Der *C*-Gehalt ist in allen diesen Phasen gering und in keinem Falle grösser als 8 Atomproz. Es handelt sich also um Phasen, die nur kleine Mengen Metalloidatome mit r-Werten wenig grösser als 0·59 enthalten. Wenn man das, was im Beginn dieses Abschnitts von der Abnahme des Metalloidatomradius mit sinkender Metalloidkonzentration gesagt wurde, in Betracht zieht, so ist das Auftreten der einfachen Strukturen unter solchen Verhältnissen nicht überraschend. Wenn dagegen bei grösseren r-Werten, wie z. B. im System *Fe*—*B* ($r = 0{\cdot}77$) die Metalloidatome bei der Lösung in der Metallphase nicht addiert werden, sondern die Metallatome substituieren, wird die Einheitlichkeit des Metallatomgitters zerstört. — Auch wenn man die entstandene Uneinheitlichkeit entweder wegen der kleinen gelösten Metalloidmenge oder wegen statistisch unregelmässiger Verteilung der substituierten Atome nicht in den Photogrammen vermerkt, kann man in solchen Fällen nicht von einfachen Metallatomgittern sprechen.

Für alle Nitride und Hydride ist $r < 0{\cdot}59$; alle untersuchten Nitridsysteme (zehn) und Hydridsysteme (vier) zeigen in Übereinstimmung hiermit einfache Strukturen.

Wie im folgenden gezeigt wird, sind die meisten Metallatomgitter der einfachen Strukturen mit dem gewöhnlichsten Gitter der reinen Metalle identisch. In den Zwischenräumen dieser Metallatomgitter sind die Metalloidatome eingelagert. Man könnte darum die Existenz eines kritischen r-Wertes dadurch erklären, dass die Metallatomgitter nur eine gewisse Ausdehnung durch die eingelagerten Metalloidatome vertragen können. Eine solche Erklärung wird durch die Tatsache gestützt, dass die komplizierten Strukturen kleinere Atomvolumina zeigen als eine theoretische einfache Struktur mit derselben Zusammensetzung besitzen würde. Aus der Tabelle 2 geht dies deutlich hervor.

Tabelle 2. Volumina pro Metallatom in Å³.

System	Atomprozent Metalloid						
	0	20	25	28·6	33·3	40	50
Fe—N	11·3	13·6	—	14·0	14·7	—	—
Fe—C	11·3	—	12·8	—	—	—	—
Fe—B	11·3	—	—	—	13·8	—	16·4
Cr—N	11·5	—	—	—	14·9	—	17·7
Cr—C	11·5	12·6	—	13·7	—	14·9	—

In der Tabelle sind die Volumina pro Metallatom in Å³ für die Phasen der Systeme *Fe—N*, *Cr—N* (einfache Strukturen) und *Fe—C*, *Fe—B*, *Cr—C* (komplizierte Strukturen) verglichen. Es ist nicht immer möglich Phasen von analoger Zusammensetzung zu vergleichen, aber man sieht doch, wie in den Systemen mit komplizierten Strukturen die Volumina mit der Metalloidkonzentration langsamer wachsen als in den Systemen mit einfachen Strukturen, obgleich die *C*- und *B*-Atome grössere Radien haben als die *N*-Atome. Sehr klar sieht man dies auch, wenn man z. B. das Volumen pro Metallatom für FeB unter der Voraussetzung berechnet, dass diese Verbindung eine einfache Struktur wie CrN ($= NaCl$-Struktur) hätte. Das Volumen pro *Fe*-Atom würde dann etwa 22·2 Å³ betragen, während die kompliziert aufgebaute Verbindung ein Volumen pro *Fe*-Atom von nur 16·4 Å³ besitzt.

Es scheint also, als ob die einfachen Metallatomgitter nur bis zu einer gewissen Grenze ausgedehnt werden können. Werden die Metalloidatome im Vergleich zu den Metallatomen zu gross, so lagert

sich das Metallatomgitter unter Bildung von mehr kompakten und zugleich mehr komplizierten Strukturen um.

Man bekommt den Eindruck, dass die Phasen mit einfachen Strukturen sich von allen übrigen Verbindungen überhaupt wesentlich unterscheiden. Der Verfasser glaubt, dass das Wort „Einlagerungsstruktur" eine gute Vorstellung über die Strukturen dieser Phasen gibt. Man betrachtet die Strukturen dann als Einlagerungen (geordnete oder ungeordnete) von Metalloidatomen in den Zwischenräumen von sehr einfachen Metallatomgittern, die auch in fast allen Fällen identisch mit den bei den reinen Metallen gewöhnlichstem Gitter sind.

Im folgenden Abschnitt werden diese Metallgitter beschrieben und im darauffolgenden Abschnitt die verschiedenen Einlagerungsmöglichkeiten der Metalloidatome besprochen.

Die Metallatomgitter der Einlagerungsstrukturen.

Wie schon erwähnt, nahm der Verfasser früher an, dass nur Metallatomgitter von den zwei Typen dichtester Kugelpackungen bei den einfachen Strukturen auftreten. Schon damals war eine Ausnahme bekannt, nämlich die Verbindung *WC*, wo die Metallatome ein einfach hexagonales Gitter bilden. Es wurde als Erklärung angenommen, dass es eine gewisse maximale Metalloidkonzentration gibt, oberhalb welcher die dichtesten Packungen nicht existieren können, und dass diese Grenze bei *WC* überschritten war. Die Existenz einer solchen Grenze ist an sich sehr plausibel, aber man sollte erwarten, dass sie z. B. bei *CrN*, wo *r* noch etwas grösser als bei *WC* (0·56 gegen 0·55 bei *WC*) ist, wenigstens ebenso früh erreicht werden sollte. Da Ausnahmen auch bei *MoN* ($r = 0{\cdot}52$) und *TaH* ($r = 0{\cdot}32$) gefunden worden sind, muss man annehmen, dass die bei den Einlagerungsstrukturen möglichen Metallatomgitter nicht nur auf die zwei dichtesten Kugelpackungen beschränkt sind. Die Existenz auch von anderen einfachen Metallatomgittern ist ja nicht merkwürdiger als das Vorhandensein von solchen Gittern bei den reinen Metallen.

In der Tat kann man die bis jetzt bei den Einlagerungsstrukturen gefundenen Metallatomgitter auf vier Grundtypen zurückführen, nämlich:

12a. Die kubische dichteste Kugelpackung = das flächenzentriert kubische Gitter. Koordinationszahl 12.

12b. Die hexagonale dichteste Kugelpackung. Koordinationszahl 12.

8a. Das raumzentriert kubische Gitter. Koordinationszahl 8.

8b. Das einfach hexagonale Gitter mit dem Achsenverhältnis $\frac{c}{a} = 1$. Koordinationszahl 8.

Bei den Bezeichnungen der vier Typen, die auch im folgenden verwendet werden, bedeutet die Zahl die Koordinationszahl der Metallatome in der ersten Sphäre. Die Buchstaben unterscheiden nur die verschiedenen Gitter mit derselben Koordinationszahl. Würde man z. B. bei den Einlagerungsstrukturen ein drittes Gitter mit der Koordinationszahl 8 finden, so würde man es mit 8c bezeichnen.

Von 37 intermediären Phasen mit Einlagerungsstrukturen können 24 vom Typus 12a, 10 vom Typus 12b, 1 vom Typus 8a und 2 vom Typus 8b abgeleitet werden. Man sieht, wie die dichtesten Kugelpackungen überwiegen. Die drei ersten von den genannten Typen sind ja auch bei den reinen Metallen die weitaus gewöhnlichsten Gitter. Typus 8b dagegen ist bei reinen Metallen nie beobachtet. Charakteristisch für alle vier Typen sind ihre hohen Koordinationszahlen.

Einige von den untersuchten intermediären Phasen mit Einlagerungsstrukturen haben Metallatomgitter, die nur durch Deformation aus einem von den vier Typen abgeleitet werden können.

Wie später gezeigt wird, kann man bei den Einlagerungsstrukturen zwei Haupttypen unterscheiden. Im ersten, der am gewöhnlichsten ist, sind einfache Metalloidatome in den Lücken des Metallatomgitters eingelagert. Im folgenden sind diese Typen als „normale Einlagerungsstrukturen" bezeichnet. Im zweiten Haupttypus sind die Metalloidatome paarweise in den Lücken eingelagert. Zu diesem Typus gehören eine geringe Anzahl von Phasen mit der Formel MX_2. Die resultierenden Strukturen werden als „X_2-Strukturen" bezeichnet.

Zuerst werden die Deformationen der Metallatomgitter bei den normalen Einlagerungsstrukturen erörtert. Bei diesen Strukturen sind Deformationen verhältnismässig selten und immer sehr gering.

Beim Metallatomgittertypus 12a, dem flächenzentriert kubischen Gitter, ist nur eine Art von Deformation beobachtet; sie entsteht durch Zusammendrücken des Gitters in der Richtung einer der vierzähligen Achsen. Das Resultat wird ein flächenzentriert tetragonales Gitter mit $\frac{c}{a} < 1$. Die einzigen Beispiele einer solchen Deformation sind die Phasen δ und η im System $Mn-N$ und β im System $Mo-N$. Das

kleinste beobachtete Achsenverhältnis beträgt 0·961 (η-$Mn-N$ und β-$Mo-N$) einer grössten Deformation von 3·9% entsprechend.

Die Metallatomgitter vom Typus hexagonaler dichtester Kugelpackung (12b) sind ja eigentlich nur als undeformiert anzusehen, wenn ihr Achsenverhältnis $\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} = 1{\cdot}633$ ist. Dieses ideale Achsenverhältnis ist ja auch bei reinen Metallen mit dieser Struktur nur selten erreicht. Das kleinste beobachtete Achsenverhältnis beträgt bei den Einlagerungsstrukturen 1·573 und wurde bei der β-Phase im System $Mo-C$ gemessen. Die entsprechende Deformation wird 3·7%.

Im System $Fe-N$ wurde in der Nähe der Zusammensetzung Fe_2N eine andere Deformationsart der hexagonalen dichtesten Packung wahrgenommen. Hier ist durch eine geringe Deformation die hexagonale Symmetrie zu rhombisch reduziert. Geht man von einem Gitter hexagonaler dichtester Packung mit $\frac{c}{a} = 1{\cdot}633$ aus und drückt die c-Achse um 2·2% zusammen und verlängert danach eine von den längeren Basisdiagonalen unter Konstanthaltung der senkrecht dagegen stehenden a-Achse um 0·56%, so gelangt man zum Achsenverhältnis des basiszentriert rhombischen Metallgitters dieser Phase.

Rechnet man nur mit den intermediären Phasen und sieht von Metalloidlösungen in raumzentriert kubischen Metallphasen (z. B. H in Ta) ab, so ist das raumzentriert kubische Metallatomgitter nur als deformiert bekannt, und zwar nur bei der Phase TaH. Wird in einem raumzentriert kubischen Gitter eine Diagonale einer Kubusfläche um 0·49% zusammengedrückt und die senkrecht auf dieser Kubusfläche stehende Kubuskante um 1·0% verlängert, so bekommt man das Ta-Gitter von TaH. Um dieses Gitter auf ein rechtwinkliges Koordinatensystem zu beziehen, wählt man zweckmässig flächenzentrierende rhombische Achsen.

Wenn man ein einfach hexagonales Gitter aus sich einander berührenden Kugeln aufbaut, erhält es ein Achsenverhältnis $\frac{c}{a} = 1$. Die Koordinationszahl wird 8. Dieses Gitter bildet den vierten Grundtypus 8b. Undeformierte Phasen, die das ideale Achsenverhältnis 1 besitzen, sind nicht gefunden. Die zwei Phasen MoN und WC, deren Metallatomgitter aus Typus 8b hergeleitet werden können, haben Achsenverhältnisse von 0·980 bzw. 0·975. Sie entsprechen einer Zusammendrückung in der Richtung der c-Achse von 2 bzw. 2·5%.

Man sieht also, wie bei den normalen Einlagerungsstrukturen die Deformation, wenn eine solche vorhanden ist, sehr klein ist. Die grösste bis jetzt gemessene Deformation betrug 3·9%. Bei den X_2-Strukturen sind die Deformationen viel grösser, was auch sehr erklärlich ist. Hier sind nämlich in den Lücken des Metallatomgitters die Metalloidatome paarweise untergebracht. Ein solches Paar hat ja im ganzen eine längliche Form und muss darum das Gitter viel mehr in einer Richtung als in den anderen ausdehnen. Es gibt zwei Arten von X_2-Strukturen, die beide von v. STACKELBERG[1]) gefunden sind. In beiden Fällen geht das Metallatomgitter aus dem flächenzentriert kubischen Gitter (12a) durch Deformation hervor. Die X_2-Gruppen stellen sich entweder alle mit ihren Längsachsen parallel einer Kubuskante, wodurch das Gitter in dieser Richtung ausgedehnt wird, oder sie lagern sich mit den Längsachsen in zwei zueinander senkrechten Richtungen, die beide parallel einer Kubusfläche liegen, so dass die zwei Achsen dieser Kubusfläche ausgedehnt werden. In beiden Fällen entsteht ein flächenzentriert tetragonales Metallatomgitter. Im ersten Fall wird aber das Achsenverhältnis $\frac{c}{a} > 1$ und im zweiten Fall < 1. Zum ersten Typus gehören LaC_2 $\left(\frac{c}{a} = 1·18\right)$, CeC_2 $\left(\frac{c}{a} = 1·18\right)$, PrC_2 $\left(\frac{c}{a} = 1·17\right)$, NdC_2 $\left(\frac{c}{a} = 1·15\right)$, UC_2 $\left(\frac{c}{a} = 1·20\right)$[2]) und zum zweiten Typus ThC_2 $\left(\frac{c}{a} = 0·903\right)$, ZrH_2 $\left(\frac{c}{a} = 0·894\right)$[3]).

Die Einlagerung der Metalloidatome im Metallatomgitter.

Bei den Einlagerungsstrukturen ist es wegen des geringen Streuvermögens der Metalloidatome im Verhältnis zu den Metallatomen in den meisten Fällen nicht möglich aus den Röntgenphotogrammen die

---

[1]) M. v. STACKELBERG (Z. physikal. Ch. [B] **9**, 437. 1930) nimmt an, dass die von ihm untersuchten Phasen LaC_2, CeC_2, PrC_2, NdC_2 und ThC_2 Ionengitter besitzen. Er basiert diese Annahme hauptsächlich auf die Strukturanalogie von den vier ersten von diesen Carbiden mit CaC_2, das wahrscheinlich ein Ionengitter hat. Es gibt keine Möglichkeit, diese Annahme zu prüfen. Da es üblich ist, die Gitter von Verbindungen mit Metallcharakter als Atomgitter anzusehen, scheint es dem Verfasser am besten, diese Betrachtungsweise auch hier zu behalten. Es kommt ja auch sehr oft vor, dass Verbindungen mit Ionengitter und Atomgitter zu demselben Gittertypus gehören. [2]) Nach noch nicht veröffentlichten Untersuchungen von H. ARNFELT im hiesigen Institut. [3]) G. HÄGG, loc. cit.

Lagen der ersteren zu bestimmen. Man ist für die Lösung dieses Problems darum meistens auf Diskussionen der Raumverhältnisse des Gitters angewiesen.

Das ganze Beobachtungsmaterial deutet darauf hin, dass die Metalloidatome immer in solchen Zwischenräumen eingelagert werden, dass sie im Kontakt mit den nächsten Metallatomen stehen können, und zwar verteilen sie sich immer in den grössten Zwischenräumen, wo diese Kontaktbedingung erfüllt werden kann. Bei einem gegebenen Metallatomgitter bedeutet dies auch, dass die Metalloidatome von der unter Festhalten der Kontaktbedingung grösstmöglichen Zahl von Metallatomen umgeben werden. Sie streben also danach, die grösste Koordinationszahl zu erreichen, die mit der Kontaktbedingung vereinbar ist. Das Elementarvolumen nimmt dabei ihren unter denselben Bedingungen kleinsten Wert an.

Alle Strukturen, die durch Einlagerung der Metalloidatome in einer gewissen Art von Zwischenräumen eines gegebenen Metallatomgitters hergeleitet werden können, werden im folgenden demselben Einlagerungstypus zugezählt. Es ist dabei gleichgültig wie viele von den bezüglichen Zwischenräumen ausgefüllt sind. Auch ist die gegenseitige Anordnung der Metalloidatome, die in diesen Zwischenräumen liegen, in diesem Zusammenhang ohne Belang. Die Hauptsache ist nur, dass dieselbe Art von Zwischenräumen immer von den Metalloidatomen in Anspruch genommen wird. Hierdurch werden die Metalloidatome bei allen Phasen, die einem gewissen Einlagerungstypus angehören, in derselben Weise von Metallatomen umgeben. Die Koordinationszahl wird also konstant und man kann bei einem gegebenen Metallatomgitter die Einlagerungsart durch Angabe der Koordinationszahl charakterisieren. Im folgenden wird auch eine gewisse Einlagerungsart durch Angabe des Metallatomgitters gemäss der schon verwandten Bezeichnungsweise und Angabe der Koordinationszahl (in der ersten Sphäre) der Metalloidatome bezeichnet. Der Ausdruck 12a, 6 bezeichnet z. B. alle Einlagerungsstrukturen, entstanden durch eine solche Einlagerung von Metalloidatomen im Metallatomgitter 12a (flächenzentriert kubisch), dass jedes Metalloidatom von 6 Metallatomen in gleichen Abständen umgeben wird.

In keinem Fall sind Anzeichen eines gleichzeitigen Auftretens von verschiedenen Einlagerungsarten beobachtet. Die erwähnte Neigung der Metalloidatome, immer die grössten Lücken, bei der die Kontaktbedingung erfüllt ist, aufzusuchen, erklärt dieses Verhalten.

Bei keiner von den normalen Einlagerungsstrukturen sind nämlich mehr Metalloidatome vorhanden, als wie der vollständigen Ausfüllung der in Frage kommenden Lücken entspricht. Wenn also eine ausreichende Anzahl von geeigneten Lücken zur Verfügung steht, ist es nicht wahrscheinlich, dass sich gewisse Metalloidatome auch in kleineren Lücken placieren. Hierdurch würde auch eine wenig wahrscheinliche Ungleichwertigkeit der Metalloidatome verursacht.

Die eben entworfenen Prinzipien für eine Systematik und Nomenklatur der Einlagerungsstrukturen sind durch die auf diesem Gebiet herrschenden ganz speziellen Verhältnisse bedingt. Erstens ist bei der kleinen Anzahl von Metallatomgittern eine Charakterisierung nach diesen Gittern sehr zweckmässig. Die grossen Analogien zwischen Phasen mit verschiedenen Metalloidkonzentrationen, die oft sehr ausgedehnte Homogenitätsgebiete der Phasen und schliesslich die Tatsache, dass die kleine Elektronenzahl der Metalloidatome im Verhältnis zu den Metallatomen die genaue Festlegung der Metalloidatomlagen in den meisten Fällen verhindert, machen eine weitere Charakterisierung, wo die Konzentration und die genauen Metalloidatomlagen belanglos sind, besonders wünschenswert. Um diese zweite Unterteilung auszuführen, braucht man nur die Art der Metalloidatomlagen, welche durch die Koordinationszahl der Metalloidatome bedingt ist, zu kennen.

Was die Verteilung der Metalloidatome auf eine gewisse Art von Lücken betrifft, kann man sicher a priori voraussetzen, dass sie sich so gleichmässig wie möglich verteilen. Bei gewissen Zusammensetzungen, wo eine solche gleichmässige Verteilung durch ein Metalloidatomgitter mit relativ kleinen Identitätsperioden wiedergegeben werden kann, verteilen sie sich wahrscheinlich derart, dass ein solches Gitter gebildet wird (z. B. bei Fe_4N). Bei anderen Zusammensetzungen, wo die Identitätsperioden eines Metalloidatomgitters sehr gross werden müssen, wird wahrscheinlich ein solches Gitter nicht gebildet, sondern eine statistische Verteilung tritt ein. Sind alle gleichwertigen Zwischenräume mit Metalloidatomen besetzt, so ist natürlich die Verteilung der Metalloidatome immer geordnet (z. B. bei CrN, TiC, TiH_2).

In der Tabelle 3 sind die bis jetzt beobachteten Typen von normalen Einlagerungsstrukturen zusammengestellt. In den zwei ersten Kolumnen sind die Metallatomgitter durch Angaben von Koordinationszahl und Atomkoordinaten charakterisiert. In der vierten Kolumne sind die Einlagerungsmöglichkeiten durch Angaben von den

Tabelle 3.

Übersicht der normalen Einlagerungsstrukturen.

Koordinationszahl der Metallatome	Metallatomgitter und Metallatomkoordinate	Koordinationszahl der Metalloidatome	Typenbezeichnung und mögliche Koordinate der Metalloidatome	Existenzbedingung $r >$
12	12a Flächenz. kub. $000,\ 0\frac{1}{2}\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}0\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	6	**12a, 6** $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}00,\ 0\frac{1}{2}0,\ 00\frac{1}{2}$	0·41
		4	**12a, 4** $\pm\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4},\ \pm\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4},\ \pm\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4},\ \pm\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$	0·23
	12b Hex. dicht. Pack. $000,\ \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}$	6	**12b, 6** $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{4},\ \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{3}{4}$	0·41
		4	**12b, 4** $00\frac{3}{8},\ \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{7}{8},\ 00\frac{5}{8},\ \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{8}$	0·23
8	8a Raumz. kub. $000,\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	4	**8a, 4** $\pm0\frac{1}{2}\frac{1}{4},\ \pm\frac{1}{2}0\frac{1}{4},\ \pm\frac{1}{2}\frac{1}{4}0,\ \pm0\frac{1}{4}\frac{1}{2},\ \pm\frac{1}{4}0\frac{1}{2},\ \pm\frac{1}{4}\frac{1}{2}0$	0·29
	8b Einf. hex., $\frac{c}{a}=1$ 000	6	**8b, 6** $\pm\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}$	0·53

für jeden Typus möglichen Metalloidatomkoordinaten definiert. Die Koordinaten beziehen sich auf dasselbe Koordinatensystem, wie die Koordinaten der Metallatome in der zweiten Kolumne und geben für eine gewisse Einlagerungsart alle gleichwertigen (in bezug auf dem Metallatomgitter) Metalloidatomlagen an. Oberhalb der Koordinaten steht die Typenbezeichnung. In der dritten Kolumne stehen die Koordinationszahlen der Metalloidatome und in der fünften die Kontaktbedingungen, die später besprochen werden.

Im Metallatomgitter 12a bekommen die Metalloidatome den grössten Raum, wenn sie in den Lagen des Einlagerungstypus 12a, 6 verteilt werden. Sie werden dann oktaedrisch von 6 Metallatomen in gleichen Abständen umgeben, d. h. ihre Koordinationszahl wird 6. Mit 50 Atomproz. Metalloid sind alle diese Lücken besetzt und eine *NaCl*-Struktur gebildet. Diese Struktur ist ja bei den Einlagerungs-

phasen sehr gewöhnlich. Auch kommen mehrere Phasen von Typus 12a, 6 vor, die eine kleinere Metalloidkonzentration besitzen und die man als unvollständige $NaCl$-Strukturen bezeichnen könnte.

Kleineren Raum und kleinere Koordinationszahl bekommen die Metalloidatome beim Typus 12a, 4. Werden alle die in diesem Fall möglichen Lagen besetzt, entsteht eine CaF_2-Struktur mit 66·7 Atomproz. Metalloid. Auch die Zinkblendestruktur mit 50 Atomproz. Metalloid kann man rein geometrisch zu diesem Typus führen. Umgekehrt darf man nicht allgemein sagen, dass eine Phase von Typus 12a, 4 mit 50 Atomproz. Metalloid Zinkblendestruktur besitzt, da man nicht weiss, ob gerade die der Zinkblendestruktur entsprechenden Lagen mit Metalloidatomen besetzt sind. Die der Zinkblendestruktur charakteristische Metalloidatomgruppierung ist jedoch wegen ihrer Regelmässigkeit in einem solchen Fall sehr wahrscheinlich. Beim Typus 12a, 4 ist jedes Metalloidatom tetraedrisch in gleichen Abständen von 4 Metallatomen umgeben.

Die zwei mit Metallatomgitter hexagonaler dichtester Kugelpackung beobachteten Einlagerungstypen 12b, 6 und 12b, 4 verhalten sich zueinander analog wie 12a, 6 und 12a, 4. Bei 12b, 6 sind die Metalloidatome oktaedrisch von 6 Metallatomen und bei 12b, 4 tetraedrisch von 4 Metallatomen umgeben. Im Gegensatz zu den Typen 12a, 6 und 12a, 4 sind aber bei den zwei 12b-Typen keine Phasen mit vollständig ausgefüllten Lücken bekannt. Die höchste gefundene Metalloidkonzentration ist etwa 33 Atomproz., der Formel M_2X entsprechend[1]).

Gerade wie die $NaCl$-, CaF_2- und Zinkblendestrukturen rein geometrisch mit den Typen 12a, 6 bzw. 12a, 4 in Zusammenhang gebracht werden können, gibt es bereits bekannte Kristallstrukturen, die geometrisch als 12b-Typen angesehen werden können. Werden bei der CdJ_2-Struktur die Cd-Atome gegen

[1]) Wenn das von v. Arkel (Physica 4, 286. 1924) untersuchte Tantalnitrid wirklich die Zusammensetzung TaN besitzt, entspricht es wahrscheinlich dem vollständig ausgefüllten Typus 12b, 6. Die Ta-Atome bilden ein 12b-Gitter und v. Arkel glaubt, dass die N-Atome derart liegen, dass ein Wurtzitgitter, also Typus 12b, 4 gebildet wird. Solche Lagen der N-Atome sind aber sehr unwahrscheinlich, da sie einen N-Atomradius von nur 0·40 Å gestatten. Eine Struktur vom Typus 12b, 6 ergibt $r_N = 0{\cdot}70$ Å, was sehr plausibel ist. Ist die Zusammensetzung wirklich TaN, liegt also hier wahrscheinlich den Typus 12b, 6 mit vollständig ausgefüllten Lücken vor. Die Möglichkeit besteht jedoch, dass die Phase nur 33 Atomproz. N enthält und also mit den schon bekannten Phasen des Typus 12b, 6 und dieser Zusammensetzung analog ist.

Metalloid- und die J-Atome gegen Metallatome getauscht, entsteht eine Struktur des Typus 12b, 6. Die Wurtzitstruktur entspricht dem Typus 12b, 4 mit 50 Atomproz. Metalloid, also mit der Hälfte der zugänglichen Lücken ausgefüllt. Als eine vollständig ausgefüllte Struktur dieses Typus könnte man die MoS_2-Struktur betrachten. Das Achsenverhältnis ist aber bei MoS_2 so gross (= 3·84), dass das Metallatomgitter dann als sehr deformiert angesehen werden muss.

Das raumzentriert kubische Metallatomgitter 8a ist, wie schon erwähnt wurde, bei intermediären Einlagerungsphasen in undeformierter Form nicht beobachtet. Äusserst schwach deformiert kommt es aber bei der Phase TaH vor. Die Metalloidatome sind hier sicher in die grössten Zwischenräume des Metallatomgitters eingelagert, was in der raumzentriert kubischen Elementarzelle allen mit der Lage $0\frac{1}{2}\frac{1}{4}$ gleichwertigen Lagen entspricht. Diese zwölf Lagen sind in der Tabelle 3 aufgenommen. Bei TaH sind nur zwei von diesen Lagen besetzt. Jedes Metalloidatom wird von 4 Metallatomen umgeben, die ein Tetraeder (nicht regulär) bilden. Die Koordinationszahl der Metalloidatome ist also 4. Der Einlagerungstypus wird 8a, 4 genannt.

Einlagerungen in dem einfach hexagonalen Gitter mit Achsenverhältnis = 1 sind bei den Phasen MoN und WC beobachtet worden. Wie erwähnt, wird hierdurch das Gitter ein wenig deformiert, so dass das Achsenverhältnis kleiner als 1 wird. Die Metalloidatome liegen auch hier mit Sicherheit in den grössten Zwischenräumen des Metallatomgitters (Koordinaten $\pm\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}$) und sind dabei von 6 Metallatomen in gleichen Abständen umgeben. Bei MoN und WC ist die Hälfte dieser Lücken erfüllt. Wenn der Typus 8a, 6 wie bei diesen Phasen, bei 50 Atomproz. Metalloid vorkommt, so ist eine nickelarsenidähnliche Struktur sehr wahrscheinlich. Die gleichmässigste Verteilung der Metalloidatome erhält man nämlich, wenn sie in aufeinander stehenden Elementarzellen abwechselnd die Koordinate $+\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}$ besitzen. In diesem Fall wird eine $NiAs$-Struktur mit $\frac{c}{a}$ etwas kleiner als 2 gebildet. Dieses Achsenverhältnis ist also für eine solche Struktur ungewöhnlich gross, aber wie später gezeigt wird, wäre bei einer $NiAs$-Struktur mit so kleinen Metalloidatomen gerade ein solcher Wert zu erwarten.

Hiermit sind die Strukturen der normalen Einlagerungsverbindungen besprochen. Die „X_2-Strukturen" unterscheiden sich, wie schon erwähnt wurde, von jenen darin, dass in jeder Lücke des Metallatomgitters die Metalloidatome paarweise eingelagert sind. Durch die längliche Form der X_2-Gruppen werden hierdurch beträchtliche Defor-

mationen des Metallatomgitters bewirkt. Aus dieser Ursache und auch weil man bei diesen Strukturen nicht eine Metalloidatomkoordinationszahl angeben kann, sind die Bezeichnungsprinzipien, die sich bei den normalen Einlagerungsstrukturen als praktisch erwiesen, nicht verwendbar. Die bis jetzt bekannten zwei Typen von X_2-Strukturen werden darum im folgenden nach den von v. STACKELBERG zuerst gefundenen Repräsentanten als LaC_2- bzw. ThC_2-Strukturen bezeichnet. Das Metallatomgitter ist in beiden Strukturen flächenzentriert tetragonal und man kann sie beide als Einlagerungen von X_2-Gruppen in den grössten Lücken eines ursprünglich flächenzentriert kubischen Metallatomgitters ansehen. Die Orientierung der X_2-Gruppen und die daraus verursachte verschiedenartige Deformation des Metallatomgitters ist schon besprochen worden.

Die Existenzbedingungen der verschiedenen Strukturen.

Im vorigen Abschnitt wurde erwähnt, dass die Metalloidatome immer in solchen Zwischenräumen des Metallatomgitters eingelagert werden, dass sie eine grösstmögliche Koordinationszahl erhalten unter gleichzeitiger Erfüllung der Bedingung, dass sie in Kontakt mit den umgebenden Metallatomen stehen sollen. Die Koordinationszahlen der verschiedenen Einlagerungsstrukturen sind schon besprochen und es ist daher jetzt noch die Frage der Kontaktbedingungen zu behandeln. Als letztes dieses Abschnittes kommt dann eine zusammenfassende Diskussion von Strukturbedingungen und gefundenen Strukturen.

V. M. GOLDSCHMIDT hat ja schon vor mehreren Jahren gezeigt, dass die Atome einer Atomart mit den in der ersten Sphäre koordinierten Atomen der anderen Art in Kontakt stehen müssen, wenn eine Struktur möglich sein soll. Er hat dabei die Atome als starre Sphären angesehen und die Radienverhältnisse, bei denen Kontakt möglich ist, berechnet. Der Verfasser ist hier dem Gedankengang von GOLDSCHMIDT gefolgt, hat aber die Resultate auch graphisch dargestellt, wodurch man die Volumina der verschiedenen Strukturen leicht überblicken kann.

Man denke sich deshalb die vier verschiedenen Metallatomgitter aus starren Kugeln mit dem Radius = 1 aufgebaut und verfolge die Volumänderungen, wenn Metalloidatome mit wachsendem Radius in Lagen entsprechend den verschiedenen Einlagerungsstrukturen placiert werden. Fig. 1 gibt das Resultat wieder. Die Ordinaten geben die

Volumina V pro Metallatom (der Metallatomradius als Längeneinheit) und die Abszissen die relativen Metalloidatomradien r an.

Die horizontalen Teile der Kurven geben das Gebiet an, in welchem r von Null aus wachsen kann, bevor Kontakt zwischen Metalloid- und Metallatomen entsteht. Erst wenn der dem Kontakt entsprechende r-Wert überschritten ist, beginnt V durch die ausdehnende Wirkung der Metalloidatome zu wachsen.

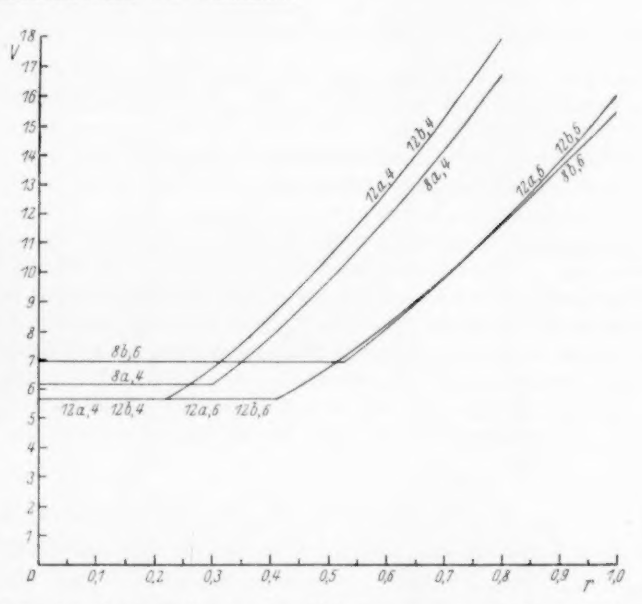


Fig. 1. Abhängigkeit der Volumina pro Metallatom vom relativen Wirkungsradius der eingelagerten Metalloidatome.

Bei der Berechnung der Kurven für die Typen mit kubischen Metallatomgittern ist ein gleichförmiges Wachsen und also Beibehalten der Symmetrie vorausgesetzt. Für die Kurven 12b, 6 und 12b, 4 wurde gleichförmiges Wachsen unter Konstanthaltung des Achsenverhältnisses $\frac{c}{a} = 1{\cdot}633$ vorausgesetzt. Bei der Konstruktion der Kurve 8b, 6 war das Ausgangsgitter einfach hexagonal mit dem Achsenverhältnis $\frac{c}{a} = 1$. Es wurde angenommen, dass die Länge der c-Achse bei der Einlagerung konstant war, und dass die Gitterausdehnung nur durch Verlängerung der a-Achse hervorgerufen wurde. Bei der Ausdehnung vermindert sich also das Achsenverhältnis. Ob diese letzte Annahme richtig ist oder nicht, ist für die Berechnung der Kontaktbedingung und für den Verlauf des kleinen Teils der gebogenen Kurve, der den r-Werten der Einlagerungsstrukturen entspricht, ohne Belang. Sie wurde gemacht, weil in den $NiAs$-Strukturen, die, wie schon erwähnt

wurde, grosse Ähnlichkeiten mit dem Typus 8 b, 6 zeigen, die Länge der c-Achse von der Metalloidatomgrösse auffallend unabhängig ist. Wenn *NiAs*-Strukturen, die aus demselben Metall und einer Reihe von Metalloiden mit wachsendem Atomradius bestehen, verglichen werden, zeigt sich also die Gittererweiterung hauptsächlich in der Verlängerung der a-Achse und einer entsprechenden Verkleinerung des Achsenverhältnisses.

Die unter der genannten Annahme für 8 b, 6 erhaltene Kurve tangiert die Kurve der Typen 12 a, 6 und 12 b, 6 in einem Punkt, wo $r = \sqrt{3} - 1 = 0{\cdot}732$ ist. Das Achsenverhältnis des Typus 8 b, 6 wird mit diesem r-Wert gleich $\sqrt{\frac{2}{3}} = 0{\cdot}816$.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass die *NiAs*-Strukturen als Einlagerungsstrukturen von Metalloidatomen in ursprünglich einfach hexagonalen Metallatomgittern mit dem Achsenverhältnis = 1 betrachtet werden können. Durch die Verteilung der Metalloidatome ist der Identitätsabstand in der c-Richtung verdoppelt, und wenn die Metalloidatomgrösse wächst, sinkt das Achsenverhältnis. Nimmt man an, dass die Metalloidatome in den zwei 8 b, 6-Repräsentanten *MoN* und *WC* die einer *NiAs*-Struktur entsprechenden und, wie schon erwähnt, sehr wahrscheinlichen Lagen einnehmen, so wird das Achsenverhältnis 1·96 bzw. 1·95. Wegen der Kleinheit der eingelagerten Atome ist die a-Achse nur wenig ausgedehnt und das Achsenverhältnis demnach nur wenig kleiner als 2. Wird r grösser, so sinkt das Achsenverhältnis und im Gebiet der typischen *NiAs*-Strukturen, wo r bedeutend grösser ist, sinkt es mit steigendem r-Wert von etwa 1·7 bis auf etwa 1·3 herunter. Ist diese Betrachtungsweise richtig, kann man also *MoN* und *WC* als *NiAs*-Strukturen betrachten, wo das Achsenverhältnis wegen der Kleinheit der Metalloidatome sehr gross ist.

Die r-Werte, die dem Eintreten des Kontaktes entsprechen, sind in der fünften Kolumne der Tabelle 3 für die verschiedenen Strukturen wiedergegeben. Ist Kontakt zwischen Metalloid- und Metallatom eine Existenzbedingung für eine Struktur, so dürfen also die r-Werte nicht unterschritten werden. Mit Hinweis auf Fig. 1 kann diese Bedingung auch so ausgedrückt werden, dass eine Struktur nur dann möglich ist, wenn der r-Wert dem aufsteigenden Teil der zugehörigen Kurve entspricht. Es gibt natürlich auch eine obere Grenze für r, die erreicht wird, wenn r so gross ist, dass sich die Metalloidatome einander berühren. Da diese Grenze aber davon abhängt, wie vollständig und in welcher Weise die Lücken des Metallatomgitters mit Metalloidatomen ausgefüllt sind, werden darüber hier keine Angaben gegeben. Die Grenze ist jedenfalls bei keiner von den untersuchten Einlagerungsstrukturen überschritten.

Um zu zeigen, wie gut die jetzt besprochenen Koordinations- und Kontaktbedingungen bei den Strukturen der Einlagerungsphasen erfüllt sind, sind in der Tabelle 4 die bei den verschiedenen Systemen

Tabelle 4. Schematische Zusammenstellung der untersuchten Einlagerungsphasen und ihren Strukturen.

System	r	M_4X	M_2X	MX	MX_2
$Zr-H$	0·29	12a, 4	12b, 4	12a, 4	ThC_2
$Ta-H$	0·32	—	12b, 4	8a, 4	?
$Ti-H$	0·32	—	12b, 4	12a, 4	12a, 4
$Pd-H$	0·34	—	12a, 4	?	?
La, Ce, Pr, Nd $-C$	0·42—0·43	?	?	?	LaC_2
$Th-C$	0·43	?	?	?	ThC_2
$Zr-N$	0·45	?	?	12a, 6	?
$Sc-N$	0·47	?	?	12a, 6	?
$U-C$	0·48	?	?	?	LaC_2 [1]
$Zr-C$	0·48	?	?	12a, 6	?
$Nb-N$	0·49	?	?	12a, 6	?
$Ti-N$	0·49	?	?	12a, 6	?
$W-N$	0·51	—	12a, 6	?	?
$Mo-N$	0·52	—	12a, 6	8b, 6	?
$V-N$	0·53	?	?	12a, 6	?
$Nb-C$	0·53	?	?	12a, 6	?
$Ti-C$	0·53	?	?	12a, 6	?
$Ta-C$	0·53	?	12b, 6 [1]	12a, 6	?
$Mn-N$	0·55	12a, 6	12b, 6	?	?
$W-C$	0·55	—	12b, 6	8b, 6	?
$Cr-N$	0·56	—	12b, 6	12a, 6	?
$Mo-C$	0·56	—	12b, 6	?	?
$Fe-N$	0·56	12a, 6	12b, 6	?	?
$V-C$ [2]	0·58	—	12b, 6	12a, 6	?

[1]) Nach unveröffentlichten Untersuchungen von H. ARNFELT.

[2]) BECKER und EBERT (Z. Physik **31**, 268. 1925) sind der Ansicht, dass die Phase mit 12a, 6-Struktur im System $V—C$ die Formel VC besitzt. A. ÔSAWA und M. ÔYA, die später dieses System untersucht haben (Sc. Rep. Tôhoku **19**, 95. 1930), geben für die Phasen mit den Strukturen 12b, 6 und 12a, 6 die Formel V_5C bzw. V_4C_3 an. Das von diesen Verfassern mitgeteilte experimentelle Material gibt aber für diese Formeln keinen Anhalt, obwohl es darauf deutet, dass die Homogenitätsgebiete der zwei Phasen bei niedrigeren Kohlenstoffkonzentrationen als V_2C bzw. VC liegen. Mehrere Tatsachen deuten jedoch darauf hin, dass die Präparate stickstoffhaltig sind, was eine Erklärung dieser Abweichungen liefert. Durch teilweisen Ersatz von Kohlenstoff durch Stickstoff werden dann die Phasen bei niedrigeren Kohlenstoffgehalten homogen. Es ist darum in der Tabelle angenommen, dass die zwei Phasen in Analogie mit allen anderen bei den Zusammensetzungen V_2C und VC homogen sind.

beobachteten Strukturen zusammengestellt. Die Aufstellung der Tabelle, die aus praktischen Ursachen schematisch sein muss, gründet sich auf einige noch nicht besprochene Regelmässigkeiten in den Zusammensetzungen der Phasen, die erst erwähnt werden müssen.

Es zeigt sich, dass gewisse Zusammensetzungen, nämlich M_4X, M_2X, MX und MX_2 für die Ausbildung von homogenen Phasen offenbar sehr wichtig sind. Jede von diesen Zusammensetzungen entspricht doppelt so vieler Metalloidatome pro Metallatom wie die vorhergehende. Besonders wichtig scheinen die Zusammensetzungen M_2X und MX zu sein. Der Zusammenhang einer Phase mit einer von diesen Zusammensetzungen ist nicht immer unmittelbar ersichtlich, weil die Phasen oft ein breites Homogenitätsgebiet besitzen. Dies ist besonders der Fall bei den M_2X-Phasen. In allen sicheren Fällen liegt aber die Zusammensetzung M_2X innerhalb des Homogenitätsgebietes und scheint sehr oft mit der metalloidreichsten Homogenitätsgrenze zusammenzufallen.

Die MX- und MX_2-Phasen haben dagegen in den meisten Fällen schmale Homogenitätsgebiete. Wenigstens bei den MX-Phasen kann man doch oft röntgenographisch kleine Dimensionsvariationen feststellen. Sehr ausgedehnt ist eine Phase im System $Ti-H$, deren Homogenitätsgebiet sich wahrscheinlich zwischen den Zusammensetzungen TiH und TiH_2 erstreckt. Auch hier haben offenbar diese Zusammensetzungen eine gewisse Bedeutung.

Die Phasen M_4X stehen wahrscheinlich in einem gewissen Zusammenhang mit den reinen Metallphasen und haben möglicherweise bei gewissen Temperaturen ein Homogenitätsgebiet von 0 bis 20 Atomproz. Metalloid, obwohl sie bei anderen Temperaturen nur bei der Zusammensetzung M_4X homogen sind.

In der Tabelle 4 sind die Strukturen der bei den genannten vier wichtigsten Metalloidkonzentrationen homogenen Phasen zusammengestellt[1]).

---

[1]) Die schon erwähnten, schwach deformierten Strukturen sind in der Tabelle nicht besonders bezeichnet.

In zwei Fällen streckt sich dieselbe Phase über zwei von den angeführten Zusammensetzungen. Der erste Fall ist die eben erwähnte $Ti-H$-Phase, die von TiH bis TiH_2 homogen ist. Da diese Zusammensetzungen den zwei Homogenitätsgrenzen nahe entsprechen, und also wahrscheinlich beide von einer gewissen Bedeutung sind, ist die Phase unter beiden Formeln aufgenommen. Der zweite Fall ist die $Ti-H$-Phase vom Typus 12b, 4, die von Ti bis Ti_2H homogen ist. Da die Zusammensetzung Ti_4H in diesem Falle wahrscheinlich keine Bedeutung hat, ist

Alle Systeme, wo Einlagerungsstrukturen röntgenographisch untersucht worden sind, sind dabei aufgenommen und nach wachsendem relativem Metalloidatomradius r geordnet. Ein Strich bedeutet, dass bei der entsprechenden Zusammensetzung keine für sie charakteristische Phase gefunden worden ist, ein Fragezeichen, dass keine Untersuchung ausgeführt worden ist. Die meisten Fragezeichen der MX_2-Kolumne sind dadurch verursacht, dass die entsprechende Zusammensetzung trotz Versuchen nicht erreicht worden ist.

Überblickt man die Tabelle im ganzen, so fällt es wohl zuerst auf, wie die Strukturen mit der Koordinationszahl 12 des Metallatomgitters, also mit Metallatomgittern dichtester Kugelpackungen, überwiegen. Die 12a-Gitter sind bei den MX-Phasen und die 12b-Gitter bei den M_2X-Phasen am gewöhnlichsten. In keinem Fall treten Strukturen, die nicht durch die entsprechenden r-Werte zugelassen sind, auf[1]). Nach der Tabelle 3 darf keine Struktur mit der Metalloidkoordinationszahl 6 bei kleineren r-Werten als 0·41 auftreten. Von den bis jetzt untersuchten Strukturen dieser Art ist der Wert $r = 0{\cdot}45$ nicht unterschritten. Dass umgekehrt keine Strukturen mit der Metalloidkoordinationszahl 4 in Systemen mit $r > 0{\cdot}41$ auftreten, zeigt, dass die Metalloidatome immer die grössten Lücken und also die grössten Koordinationszahlen wählen, bei denen die Kontaktbedingung erfüllt ist.

---

die Phase nicht unter dieser Formel, sondern nur der Homogenitätsgrenze entsprechend als M_2X-Phase aufgenommen. In vielen anderen Fällen sind natürlich ähnliche sehr ausgedehnte Homogenitätsgebiete besonders bei hohen Temperaturen möglich, sind aber noch nicht bestimmt nachgewiesen.

Die ε- und ζ-Phasen im System $Fe—N$ sind als eine M_2X-Phase zusammen aufgeführt, da teils ihre Homogenitätsgebiete dicht beieinander liegen und teils die Struktur der ζ-Phase als eine schwach deformierte ε-Struktur angesehen werden kann. Aus derselben Ursache sind die β- und γ-Phasen im System $Mo—N$ als eine M_2X-Phase zusammen angeführt worden.

Zuletzt muss erwähnt werden, dass die η-Phase im System $Mn—N$ in der Tabelle nicht aufgenommen ist, weil man sie nicht auf eine von den genannten Zusammensetzungen zurückführen kann. Ihre stickstoffärmste Homogenitätsgrenze liegt bei etwa 40 Atomproz. N. Sie besitzt eine schwach tetragonal deformierte 12a, 6-Struktur. Es könnte ja sein, dass ihr Homogenitätsgebiet sich bis zur Formel MnN erstreckt. Es ist noch nicht gelungen, die entsprechende Zusammensetzung zu erreichen.

[1]) Dass im System $Mo—N$, wo $r = 0{\cdot}52$ ist, eine 8b, 6-Struktur vorkommt, obwohl diese Struktur als Kontaktbedingung $r > 0{\cdot}53$ fordert, ist ja bei allen vorhandenen Unsicherheiten vollkommen belanglos.

Nur drei M_4X-Phasen sind bis jetzt bekannt. Das Metallatomgitter ist bei allen drei flächenzentriert kubisch (12a). Es ist nicht unmöglich, dass sie nur dann auftreten, wenn die reine Metallphase eine flächenzentriert kubische Modifikation hat. Bei Fe_4N und Mn_4N sind sie nämlich wahrscheinlich als Lösungen von N in γ-Fe und γ-Mn aufzufassen (γ-Mn ist zwar tetragonal, aber sehr nahe kubisch flächenzentriert). Die Phase Zr_4H würde dann vielleicht auf die Existenz einer flächenzentriert kubischen Zr-Modifikation deuten.

M_2X-Phasen sind immer gefunden worden, wenn ein System in dem entsprechenden Gebiet untersucht ist. In den meisten Fällen ist das Metallatomgitter vom Typus hexagonaler dichtester Kugelpackung (12b). Dieses Gitter ist in keinem sicheren Fall bei metalloidreicheren Phasen gefunden. Die Phasen Pd_2H, W_2N und Mo_2N haben flächenzentriert kubische Metallatomgitter. Die M_2X-Phasen zeigen, wie schon erwähnt, oft grosse Homogenitätsgebiete.

Auch die MX-Phasen sind bei allen in dem entsprechenden Gebiet untersuchten Systemen gefunden. Das gewöhnlichste Metallatomgitter ist hier das flächenzentriert kubische (12a). Die Ausnahmen sind TaH (8a, 4), MoN und WC (beide 8b, 6). Die Homogenitätsgebiete der MX-Phasen sind meistens klein.

Es ist wahrscheinlich kein Zufall, dass die MX_2-Phasen nur in Systemen mit relativ kleinen r-Werten gefunden sind. Es ist ja zu erwarten, dass man Metalloidatome mit einem kleinen relativen Radius zu einer grösseren Anzahl in einem Gitter einlagern kann als Metalloidatome mit grösserem relativen Radius. Nur die 12a, 4-Phase im System $Ti-H$, deren Homogenitätsgebiet, wie gesagt, zwischen den Zusammensetzungen TiH und TiH_2 liegt, besitzt bei letzterer Konzentration normale Einlagerungsstruktur. Die anderen MX_2-Phasen gehören den LaC_2- oder ThC_2-Typen, bei denen die Metalloidatome paarweise in den Gitterlücken eingelagert sind (X_2-Strukturen), an. Bei den letzten Typen sind ausgedehnte Homogenitätsgebiete bis jetzt nicht beobachtet.

Das experimentelle Material steht also, wie aus dem Gesagten ersichtlich ist, in guter Übereinstimmung mit den Sätzen, die für die Lagen der Metalloidatome aufgestellt wurden. Wenn das Metallatomgitter bekannt ist, scheint es also, als ob man jetzt die Art der Lücken, die von den Metalloidatomen besetzt sind, voraussagen kann. Die Gesetze, die den Typus des Metallatomgitters bestimmen, sind jedoch noch unbekannt. Man kann nur sagen, dass in den weitaus meisten

Fällen dichteste Kugelpackungen — also Gitter mit der grösstmöglichen Metallatomkoordinationszahl — auftreten, und dass bei den M_2X-Phasen gewöhnlicherweise hexagonale und bei den MX-Phasen gewöhnlicherweise kubische Formen solcher Kugelpackungen vorkommen.

Zusammenfassung.

1. Die Phasen zwischen H, B, C und N mit Übergangsmetallen haben typisch metallischen Charakter im Gegensatz zu Phasen aus diesen Metalloiden und anderen Metallen. Phasen von Metallen mit anderen Metalloiden als die genannten zeigen nicht diese Regelmässigkeiten, die wahrscheinlich in Zusammenhang mit der kleinen Atomgrösse von H, B, C und N stehen.

2. Wenn in den genannten metallischen Phasen das Verhältnis Metalloidatomradius: Metallatomradius einen Wert, der in der Nähe von 0·59 zu liegen scheint, nicht übersteigt, entstehen immer Strukturen, die als Einlagerungen von Metalloidatomen in den Zwischenräumen von sehr einfachen Metallatomgittern angesehen werden können und die als „Einlagerungsstrukturen“ bezeichnet werden. Wird der genannte Wert überschritten, so entstehen komplizierte Strukturen.

3. Die Phasen mit Einlagerungsstrukturen sind meistens in der Nähe der Zusammensetzungen M_4X, M_2X, MX und MX_2 homogen. Von diesen zeigen besonders die M_2X-Phasen oft breite Homogenitätsgebiete. Die Phasen M_2X und MX sind am gewöhnlichsten und sind in allen bei den entsprechenden Zusammensetzungen untersuchten Systemen gefunden. Phasen MX_2 sind nur in Systemen mit einem kleinen Verhältnis Metalloidatomradius: Metallatomradius gefunden. Die meisten MX_2-Phasen zeigen Strukturen, wo die Metalloidatome paarweise in dem Metallatomgitter eingelagert sind. Diese Strukturen sind als „X_2-Strukturen“ bezeichnet, in Gegensatz zu den „normalen Einlagerungsstrukturen“, wo die Metallatome einzeln eingelagert sind.

4. Die Metallatomgitter aller bisher untersuchten normalen Einlagerungsphasen gehören vier Typen an oder können aus diesen durch sehr geringe Deformationen abgeleitet werden. Die weitaus verbreitetsten dieser Typen sind die kubische dichteste Kugelpackung (= flächenzentriert kubisches Gitter) und die hexagonale dichteste Kugelpackung, beide mit der Koordinationszahl 12. Der erste Typus ist bei den MX-Phasen, der letzte bei den M_2X-Phasen am häufigsten. Das dritte Metallatomgitter ist das raumzentriert kubische und das

vierte das einfach hexagonale mit dem Achsenverhältnis 1 (beide mit der Koordinationszahl 8). Die zwei letzten sind nur in einigen Fällen beobachtet.

Die Metallatomgitter der in Punkt 3 erwähnten „X_2-Strukturen" sind flächenzentriert tetragonal und entstehen durch eine ziemlich beträchtliche Deformation des flächenzentriert kubischen Gitters. Diese grössere Deformation beruht wahrscheinlich auf der länglichen Form der eingelagerten X_2-Gruppen.

5. Bei den normalen Einlagerungsstrukturen lagern sich die Metalloidatome immer in solchen Zwischenräumen des Metallatomgitters, dass Kontakt zwischen dem Metalloidatom und den umgebenden Metallatomen entstehen kann. Unter den Lagen, wo diese Bedingung erfüllt werden kann, wählen sie immer diejenigen aus, wo sie den grössten Raum erhalten können und also von so vielen Metallatomen wie möglich umgeben sind. Sie streben also unter Erhalten der Kontaktbedingung nach einer grösstmöglichen Koordinationszahl. Bei den bisher untersuchten Strukturen ist die Koordinationszahl der Metalloidatome 6 oder 4. In jeder Phase sind wahrscheinlich alle Metalloidatome immer in gleichwertigen Lücken des Metallatomgitters verteilt und haben also alle dieselbe Koordinationszahl.

Stockholm, Institut f. allgem. u. anorgan. Chemie d. Universität.
Dezember 1930.

Strukturanalogien der binären Legierungen von Übergangselementen mit *Zn*, *Cd* und *Al*.

Von

Walter Ekman.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 12. 30.)

Es wird über Röntgenuntersuchungen binärer Legierungen von *Fe*, *Co*, *Ni*, *Rh*, *Pd* und *Pt* mit *Zn* sowie von *Ni* mit *Cd* berichtet. In sämtlichen diesen Systemen kommt eine Phase vor, die bezüglich ihres Kristallbaues dem γ-Messing analog ist. Auch in diesen Systemen scheint die Kristallart dann zu entstehen, wenn die für die analog aufgebauten Phasen der *Cu*-, *Ag*- und *Au*-Legierungen gültige Regel erfüllt ist. Es müssen nur bei der Anwendung der Regel die Übergangselemente als nullwertig betrachtet werden. Ähnliche Gesetzmässigkeiten betreffs der Phasen *FeAl*, *CoAl* und *NiAl*, die alle β-Messingstruktur besitzen, werden auch erörtert. Die untersuchten Legierungen bilden sich alle unter einer erheblichen Kontraktion.

Das Problem der Strukturanalogien der verschiedenen Legierungssysteme ist von A. Westgren und G. Phragmén[1]) mit röntgenographischen Methoden in Angriff genommen worden. Diese Forscher haben Strukturverwandtschaften der binären Legierungen von *Cu*, *Ag* und *Au* mit *Zn* gefunden. Dieselben intermediären Phasen, die in diesen Systemen auftreten, kommen auch in dem *Ag*—*Cd*-System vor, was G. Natta und M. Freri[2]) sowie zu derselben Zeit H. Åstrand und A. Westgren[3]) bewiesen haben. Die Kristallarten, die sich in diesen Systemen wiederholen, sind zunächst die β-Phase, kubisch, mit 2 Atomen im Elementarkubus, dann die γ-Phase, die auch kubisch ist und 52 Atome im Elementarkubus hat, und dazu kommt noch eine Phase mit hexagonaler dichtester Kugelpackung, die als ε-Phase bezeichnet wird.

Von Westgren und Phragmén u. a. sind durch Untersuchungen vieler anderen Legierungen in grosser Anzahl Phasen angetroffen worden, die dieselbe Struktur wie die erwähnten haben. Der Kürze

[1]) A. Westgren und G. Phragmén, Phil. Mag. (6) **50**, 331. 1925. Metallwirtschaft **7**, 700. 1928. Trans. Farad. Soc. **25**, 379. 1929. [2]) G. Natta und M. Freri, Rend. Accad. Lincei (6a) **6**, 422. 1927. [3]) H. Åstrand und A. Westgren, Z. anorg. Ch. **175**, 90. 1928.

halber werden im folgenden diese drei Fundamentalstrukturen als β, γ bzw. ε bezeichnet. Die Strukturanalogien, die von diesen Forschern in den *Cu*-, *Ag*- und *Au*-Legierungen gefunden worden sind, sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

β-Phase			γ-Phase			ε-Phase		
Cu	*Ag*	*Au*	*Cu*	*Ag*	*Au*	*Cu*	*Ag*	*Au*
Zn	*Mg*	*Zn*	*Zn*	*Zn*	*Zn*	*Zn*	*Zn*	*Zn*
Pd	*Zn*		*Cd*	*Cd*	*Cd*	*Sn*	*Cd*	*Cd*
Al	*Cd*		*Al*	*Hg*		*Sb*	*Al*	*Al*
Sn			*Sn*				*In*	*Sn*
			Hg				*Sn*	
							Sb	

Die drei Strukturen sind in den verschiedenen Legierungssystemen nicht ganz identisch. Die Verteilung der verschiedenen Atomarten auf die Punkte des Gitters kann verschieden sein. So ist z. B. die γ-*Cu*—*Zn* raumzentriert, die γ-*Cu*—*Al* einfach kubisch und die γ-*Cu*—*Sn* flächenzentriert kubisch mit doppelt so grossem Parameter wie die anderen.

Einen Faktor, der für die Entstehung dieser Strukturtypen bedeutsam ist, haben A. Westgren und G. Phragmén[1]) angegeben. Durch ihre Untersuchungen verschiedener Systeme haben sie gefunden, dass die Homogenitätsgebiete der strukturell analogen Phasen sich so verschieben, dass das Verhältnis der Zahl der Valenzelektronen zur Atomzahl immer etwa dasselbe bleibt. Die β-Phasen schliessen in ihren Homogenitätsgebieten eine Konzentration ein, bei der dieses Verhältnis 3:2 ist. Für die γ-Phase scheint die entsprechende Zahl 21:13 zu sein. Demnach haben z. B. die β-Phase des *Ag*—*Mg*- und des *Cu*—*Al*-Systems die Zusammensetzung, die durch Formeln vom Typus *AgMg* bzw. Cu_3Al gegeben sind. Einige Legierungssysteme verstossen aber gegen diese Regel für die Bildung der β-Phase, insofern als die Valenzelektronenkonzentration für Kristallarten wie Ag_3Al, Au_3Al, Cu_5Si, zwar 3:2 ist, während ihre Struktur dennoch nicht vom β-Typus ist. Sie haben denselben Bau wie β-Mangan, das eine kubische Struktur mit 20 Atomen in der Elementarzelle hat.

---

[1]) A. Westgren und A. Phragmén, loc. cit.

A. J. BRADLEY und J. THEWLIS[1]) haben die Struktur des γ-Messings klargestellt. Nach ihnen kommt dieser Phase die Formel Cu_5Zn_8 zu, so dass die Valenzelektronenkonzentration 21:13 ist. BRADLEY[2]) hat auch festgestellt, dass der entsprechenden Phase des $Cu-Al$-Systems die Formel Cu_9Al_4 zukommt. Auch in diesem Falle ist also die Valenzelektronenkonzentration 21:13.

Es hat sich ausserdem herausgestellt, dass in sämtlichen oben angegebenen Cu-, Ag- und Au-Legierungen, mit Ausnahme von $Cu-Hg$[3]), Phasen vorhanden sind, deren Konzentration mit der obigen Regel der Valenzelektronenkonzentration in Übereinstimmung steht.

Phasen von β- und γ-Typus sind aber auch in Systemen, die nicht Cu, Ag oder Au enthalten, gefunden worden. Die Phase $NiAl$ hat nach K. BECKER[4]) die Struktur des Caesiumchlorids. E. PERSSON[5]) hat in den HEUSLERschen Legierungen eine Phase (Cu, Mn) Al gefunden, die β-Struktur hat, und A. WOLF hat im hiesigen Institut das Vorhandensein einer raumzentriert kubischen Phase derselben Art im System $Fe-Al$ festgestellt.

Zweck der Untersuchung.

Die hier oben letzterwähnten Legierungen enthalten alle ein Metall, das der Gruppe der sogenannten Übergangselemente angehört. Diese Phasen haben eine Zusammensetzung, die den Formeln $NiAl$, $MnAl$, $FeAl$ entspricht. Soll aber die Valenzelektronenkonzentration hier 3:2 sein, so müssen die Übergangselemente als nullwertig angesehen werden.

Hauptzweck der vorliegenden Untersuchung ist, zu untersuchen, ob in mehreren Legierungssystemen letzterwähnter Art die γ- und die β-Phase auftreten, und ob die oben erwähnte Beziehung zwischen Strukturtypus und Valenzelektronenkonzentration auch für diese Legierungen besteht. Zu diesem Zweck sind folgende Systeme zum Gegenstand einer röntgenographischen Untersuchung nach dem Pulververfahren gemacht worden.

$Fe-Zn$, $Co-Zn$, $Ni-Zn$, $Rh-Zn$, $Pd-Zn$, $Pt-Zn$, $Ni-Cd$, $Co-Al$.

---

[1]) A. J. BRADLEY und J. THEWLIS, Pr. Roy. Soc. (A) **112**, 678. 1926. [2]) A. J. BRADLEY, Phil. Mag. (7) **6**, 878. 1929. [3]) N. KATOH, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 27. 1930. [4]) K. BECKER, Z. Physik **16**, 165. 1923. [5]) E. PERSSON, Z. Physik **57**, 115. 1929.

Nach A. Westgren und A. Almin[1]) hat sich die Kontraktion, die mit der Bildung der intermediären Phasen im System $Ni-Al$ verknüpft ist, als besonders gross erwiesen. Sie sprechen die Vermutung aus, dass dies damit zusammenhängt, dass Ni ein Element, das im Innern einen Elektronendefekt hat, und Al ein Element vom normalen Typus ist. Es war daher von Interesse, zu untersuchen, ob auch in den oben erwähnten Legierungen, die alle Übergangselemente enthalten, diese Erscheinung sich wiederholte.

Experimentelles.

Die Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen genau eingewogener Komponenten in evakuierten Quarzröhrchen hergestellt. Das Gesamtgewicht der eingewogenen Metalle betrug etwa 1 g. Das Schmelzen geschah über einem Luftgebläse, danach lagen die Röhren oftmals wochenlang in einem Ofen bei 900° bis 1000° C. Die Temperatur des Gebläses war hoch genug, um eine Reaktion zwischen den Metallen hervorzurufen. Die Reaktion war bisweilen mit starker Wärmeentwicklung verknüpft. Versuche, $Mo-Zn$, $W-Zn$, $Fe-Cd$ in dieser Weise zu legieren, gelangen nicht. $Co-Al$-Legierungen wurden in Magnesittiegel in einem Vakuumofen zusammengeschmolzen. Vor der Röntgenanalyse wurden die Legierungen, nachdem sie in Pulverform übergeführt worden waren, in evakuierten Röhren aus Glas oder Quarz eingeschmolzen und dann bei einer passenden Temperatur rekristallisiert.

Die Röntgenuntersuchung wurde nach der Pulvermethode ausgeführt, wobei drei nach dem Fokussierungsprinzip gebaute Kammern verwendet wurden. Es wurde $Fe-K$-Strahlung benutzt (Wellenlängen: $\lambda_{\alpha_1} = 1{\cdot}932$ Å, $\lambda_{\alpha_2} = 1{\cdot}936$ Å, $\lambda_{\beta} = 1{\cdot}753$ Å). Wenn nicht anderes mitgeteilt wird, beträgt der mittlere Fehler der im folgenden angegebenen Gitterdimensionen höchstens 1‰.

Das Eisen—Zink-System.

Das Eisen—Zink-System ist Gegenstand vieler mikroskopischen Untersuchungen gewesen[2]).

---

[1]) A. Westgren und A. Almin, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 14. 1929. [2]) Bablik, Stahl u. Eisen **44**, 223. 1924. Randon, Pr. Am. Soc. Testing Materials **18**, Pt. I, App. III. 1918. Finkelday, Pr. Am. Soc. Testing Materials **126**, Pt. II, 304. 1926.

Auch mit röntgenographischen Methoden ist das System untersucht worden. In diesem System haben A. Ôsawa und Y. Ôgawa [1]) zwei intermediäre Phasen Fe_3Zn_{10} und $FeZn_7$ gefunden. Die erstere hat eine kubische Struktur mit einem Parameter von 8·93 Å und 52 Atome in dem Elementarkubus.

Zu den Eisen—Zink-Legierungen wurden als Ausgangsmateriale elektrolytisches Zink und reduziertes Eisenpulver (für analytische Zwecke von Kahlbaum) verwandt.

In der Tabelle 2 sind die Resultate einer Röntgenanalyse einer Legierung mit 77·6 Atomproz. Zink zusammengestellt. Es bedeutet: θ den Abbeugungswinkel, Σh^2 die Summe der Quadrate der Millerschen Indices und I die relative Intensität, die auf folgende Weise graduiert ist: s.s. = sehr schwach, s. = schwach, m. = mittelstark, st. = stark, s.st. = sehr stark.

Tabelle 2. Photogramm einer *Fe—Zn*-Legierung mit 77·6 Atomproz. *Zn*, bei 700° 3 Tage lang getempert, dann bei 500° C rekristallisiert und abgeschreckt.

I	Σh^2	Strahlung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\frac{\sin^2 \frac{\theta}{2} \text{ beob.}}{\Sigma h^2}$
m.	48	α	0·5539	0·01154
m.	50	α	0·5774	0·01154
s.s.	62	β	0·5890	0·00950
s.s.	52	α	0·6006	0·01155
st.	54	α_1	0·6225	0·01153
m.	54	α_2	0·6260	0·01159
s.	56	α	0·6465	0·01155
s.s.	58	α	0·6690	0·01153
s.s.	72	β	0·6839	0·00950
s.s.	74	β	0·7032	0·00950
m.	62	α_1	0·7154	0·01154
s.	62	α_2	0·7181	0·01158
m.	66	α_1	0·7612	0·01153
s.	66	α_2	0·7647	0·01159
m.	68	α_1	0·7845	0·01154
s.	68	α_2	0·7879	0·01159
s.	70	α	0·8088	0·01155
m.	72	α_1	0·8314	0·01155
s.	72	α_2	0·8350	0·01160
s.s.	74	α	0·8552	0·01156
m.	76	α_1	0·8776	0·01155
s.	76	α_2	0·8804	0·01158
s.	78	α_1	0·9007	0·01155
s.s.	78	α_2	0·9043	0·01159
s.s.	82	α	0·9464	0·01154

[1]) A. Ôsawa und Y. Ôgawa, Z. Krist. **68**, 177. 1928.

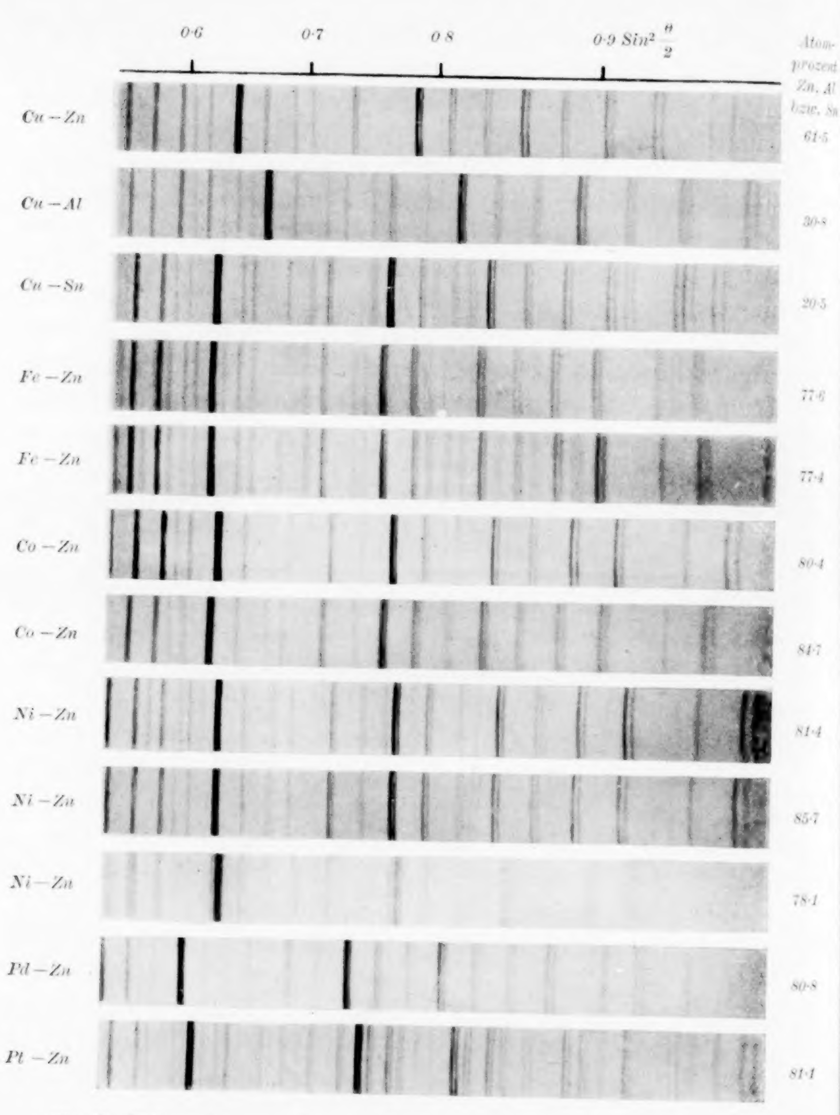


Fig. 1. Pulverphotogramme von Legierungsphasen mit γ-Messingstruktur, Fe—K-Strahlung.

Die $\sin^2\frac{\theta}{2}$-Werte genügen den folgenden quadratischen Formen:

$$\sin^2\frac{\theta}{2} = 0{\cdot}01154\,\Sigma h^2 \ldots Fe - K_{\alpha_1},$$

$$\sin^2\frac{\theta}{2} = 0{\cdot}01159\,\Sigma h^2 \ldots Fe - K_{\alpha_2},$$

$$\sin^2\frac{\theta}{2} = 0{\cdot}00950\,\Sigma h^2 \ldots Fe - K_{\beta}.$$

Die aus den Koeffizienten der quadratischen Form berechnete Kantenlänge des Elementarkubus ist $a = 8{\cdot}992$ Å.

Hier und im folgenden sind zur Bestimmung von a nur die aus den am meisten abgebeugten Interferenzen gemessenen $\sin^2\frac{\theta}{2}$-Werte benutzt worden.

Bei einem Vergleich dieses Pulverphotogramms mit dem der entsprechenden Phase des Systems $Cu-Zn$ zeigt es sich sofort, dass die beiden Kristallarten dieselbe Struktur haben, d. h. das Gitter der betreffenden Fe-Zn-Phase ist raumzentriert kubisch mit 52 Atomen im Elementargebiet.

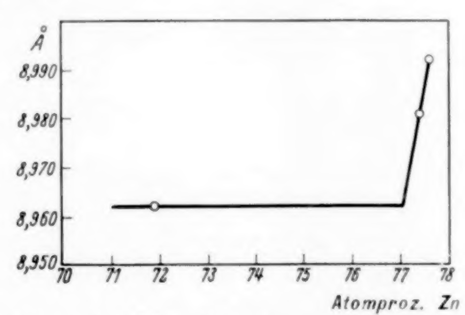


Fig. 2. Die Veränderung der Gitterdimensionen der γ-Phase im System Fe-Zn mit der Zusammensetzung.

Wenn die Zinkkonzentration gesteigert wird, verschieben sich die Interferenzen nach kleineren Abbeugungswinkeln hin, d. h. das Gitter nimmt an Grösse zu. Die Phase hat also ein messbares Homogenitätsgebiet (siehe Fig. 1). Die Veränderung der Gitterdimensionen mit der Zusammensetzung der Legierungen innerhalb des Homogenitätsgebietes geht aus der Tabelle 3 hervor und ist graphisch in Fig. 2 wiedergegeben.

Wie aus Fig. 2 hervorgeht, liegt die eine Grenze des Homogenitätsgebietes bei 77 Atomproz. Zink, das ist 23 Atomproz. Eisen. Dazu

kommt, dass man in den Photogrammen der Legierungen mit 61·3 und 71·9 Atomproz. *Zn* Interferenzen der *α-Fe*-Phase sehen kann. Es ist nicht gelungen, die andere Grenze in dieser Weise festzustellen.

Legierungen mit mehr als 78 Atomproz. *Zn* schienen nicht homogen zu sein. Eine ziemlich genaue Schätzung der Ausdehnung des Homogenitätsgebietes kann man jedoch folgendermassen durchführen

Das Parameter wächst nach der Tabelle 3 von 8·962 auf 8·992 Å zwischen den Sättigungsgrenzen der Phase Das Volumen pro Atom für reines Eisen ist 11·70 Å^3 und für reines Zink 15·16 Å^3 Macht man ferner die Annahme, dass diese Grösse eine geradlinige Funktion der Zusammensetzung ist, so ist es dann möglich zu finden, dass das Homogenitätsgebiet der Phase mindestens 4 Atomproz umfasst, d h. die andere Grenze liegt bei etwa 19 Atomproz. *Fe*.

Tabelle 3. Veränderung der Gitterdimensionen mit der Zusammensetzung einiger *Fe*—*Zn*-Legierungen.

Atomproz. *Zn*	Parameter in Å	Volumen pro Atom in Å^3
0	—	11·70
61·3	8·962	13·84
71·9	8·962	13·84
77·4	8·981	13·93
77·6	8·992	13·98
100·0	—	15·16

Nach der von WESTGREN und ALMIN[1]) gemachten Erfahrung, dass das Volumen pro Atom in den Legierungen in der Regel keine additive Grösse darstellt, wäre man vielleicht hier nicht berechtigt, diese Methode zu verwenden, um die Ausdehnung des Homogenitätsgebietes zu bestimmen. Es handelt sich aber hier nur um wenige Atomprozent, und da kann man die fragliche Grösse in erster Annäherung als eine geradlinige Funktion der Zusammensetzung ansehen.

Die Zusammensetzung der Phase Fe_3Zn_{10} nach A. ÔSAWA und Y. ÔGAWA entspricht 23 Atomproz. *Fe*. Nach der obigen Diskussion kann man offenbar die Formel Fe_5Zn_{21} (19 Atomproz. *Fe*) als ebenso wahrscheinlich betrachten. Schreibt man *Fe* die Valenz Null zu, so gibt es also innerhalb des Homogenitätsgebietes dieser Phase eine Zusammensetzung, die der Valenzelektronenkonzentration 42 : 26 = 21 : 13 entspricht.

[1]) WESTGREN und ALMIN, loc. cit.

Das Kobalt—Zink-System.

K. Lewkonja[1]) hat gezeigt, dass im Kobalt—Zink-System bei etwa 20 Atomproz. eine homogene Phase, der er die Formel $CoZn_4$ zuschreibt, vorhanden ist.

Wäre die Zahl der Valenzelektronen im Gitter für die Entstehung dieses Strukturtypus massgebend, so würde die γ-Phase in diesem System zwischen ihren Homogenitätsgrenzen eine Konzentration haben, die der Formel Co_5Zn_{21} entspricht. Die Röntgenanalyse hat dies völlig bestätigt.

Tabelle 4. **Photogramm einer Co—Zn-Legierung mit 80·4 Atomproz. Zn, bei 500° 3 Tage lang getempert, dann rekristallisiert und abgeschreckt.**

I	Σh^2	Strahlung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\frac{\sin^2 \frac{\theta}{2} \text{ beob.}}{\Sigma h^2}$
m.	48	α_1	0·5615	0·01170
s.	48	α_2	0·5639	0·01175
m.	50	α_1	0·5849	0·01170
s.	50	α_2	0·5873	0·01175
s.	62	β	0·5965	0·00962
s.	52	α_1	0·6081	0·01169
s.s.	52	α_2	0·6105	0·01174
st.	54	α_1	0·6312	0·01169
m.	54	α_2	0·6340	0·01174
s.	56	α_1	0·6539	0·01168
s.s.	56	α_2	0·6567	0·01173
s.	72	β	0·6930	0·00963
m.	62	α_1	0·7255	0·01170
s.	62	α_2	0·7281	0·01174
s.	64	α_1	0·7489	0·01170
s.s.	64	α_2	0·7514	0·01174
st.	66	α_1	0·7717	0·01169
m.	66	α_2	0·7751	0·01174
m.	68	α_1	0·7960	0·01171
s.	68	α_2	0·7979	0·01175
s.	70	α_1	0·8193	0·01170
s.s.	70	α_2	0·8221	0·01174
m.	72	α_1	0·8420	0·01169
s.	72	α_2	0·8463	0·01175
m.	74	α_1	0·8658	0·01170
s.	74	α_2	0·8690	0·01174
m.	78	α_1	0·9131	0·01171
s.	78	α_2	0·9167	0·01175
s.	98	β	0·9443	0·00963
s.	82	α_1	0·9587	0·01169
s.s.	82	α_2	0·9633	0·01175

[1]) K. Lewkonja, Z. anorg. Ch. **59**, 319. 1908.

Als Ausgangsmateriale wurden elektrolytisches Zink und Kobalt in Pulverform von Kahlbaum verwandt. Es wurde durch eine Analyse festgestellt, dass das Kobalt praktisch keine Verunreinigungen enthielt.

Die Röntgendaten einer Legierung mit 80·4 Atomproz. Zink und 19·6 Atomproz. Kobalt sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Die $\sin^2 \frac{\theta}{2}$-Werte genügen den folgenden quadratischen Formen:

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0{\cdot}01170\, \Sigma h^2 \ldots Fe - K_{\alpha_1},$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0{\cdot}01174\, \Sigma h^2 \ldots Fe - K_{\alpha_2},$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0{\cdot}00963\, \Sigma h^2 \ldots Fe - K_{\beta}.$$

Die Kantenlänge des Elementarkubus wird hieraus zu $a = 8{\cdot}933$ Å berechnet.

Die Ähnlichkeit dieser Phase mit der γ-Phase des *Fe—Zn*-Systems ist unzweideutig, was aus der Fig. 1 ersichtlich ist. Die Phase hat auch in diesem System ein Homogenitätsgebiet, was sich in der Verschiebung der Interferenzen kundgibt (siehe Fig. 1). Aus dem Zuwachs der Gitterdimensionen konnten die Grenzen dieses Intervalls zu etwa 15 bzw. 22 Atomproz. festgestellt werden.

Tabelle 5. Änderung des Gitterparameters der γ-*Co—Zn*-Phase mit der Zusammensetzung.

Atomproz. *Zn*	Parameter in Å	Volumen pro Atom in Å^3
0	—	11·04
73·0	8·882	13·47
78·3	8·907	13·59
80·4	8·933	13·71
82·6	8·950	13·79
84·7	8·965	13·86
100·0	—	15·16

In den Photogrammen der Legierungen mit 22 und mehr Atomproz. *Co* treten ausser den Interferenzen der γ-Phase auch andere Linien hervor. Die Röntgenanalyse hat bestätigt, dass diese neue Phase, die hier β'-Phase genannt wird, dieselbe Struktur wie das β-Mangan besitzt.

Tabelle 6.

Photogramm einer *Co—Zn*-Legierung mit 67·7 Atomproz. *Zn*, bei 720° 10 Tage lang getempert und dann abgeschreckt.

I	Σh^2	Strahlung	$\sin^2\frac{\theta}{2}$ beob.	$\frac{\sin^2\frac{\theta}{2}\text{ beob.}}{\Sigma h^2}$	Phase
s.	46	α	0·5450	0·01185	γ
s.	29	β	0·5533	0·01909	β'
s.	48	α	0·5686	0·01185	γ
s.	25	α	0·5791	0·02316	β'
s.	50	α	0·5913	0·01183	γ
st.	26	α_1	0·6023	0·02318	β'
m.	26	α_2	0·6051	0·02327	β'
s.	27	α_1	0·6254	0·02316	β'
s.s.	27	α_2	0·6283	0·02327	β'
st.	54	α_1	0·6386	0·01183	γ
m.	54	α_2	0·6414	0·01188	γ
st.	29	α_1	0·6723	0·02318	β'
m.	29	α_2	0·6756	0·02330	β'
s.s.	58	α	0·6883	0·01187	γ
m.	30	α_1	0·6954	0·02318	β'
s.	30	α_2	0·6981	0·02327	β'
s.s.	38	β	0·7260	0·01910	β'
s.s.	62	α	0·7339	0·01184	γ
m.	66	α_1	0·7810	0·01183	γ
s.	66	α_2	0·7840	0·01188	γ
s.s.	34	α	0·7888	0·02318	β'
s.	68	α	0·8051	0·01184	γ
m.	35	α_1	0·8124	0·02321	β'
s.	35	α_2	0·8157	0·02331	β'
m.	36	α_1	0·8354	0·02320	β'
s.	36	α_2	0·8394	0·02335	β'
s.	72	α_1	0·8531	0·01185	γ
s s.	72	α_2	0·8569	0·01190	γ
m.	37	α_1	0·8593	0·02321	β'
s.	37	α_2	0·8626	0·02331	β'
m.	38	α_1	0·8823	0·02322	β'
s.	38	α_2	0·8854	0·02330	β'
s.	76	α_1	0·9000	0·01184	γ
s.s.	76	α_2	0·9036	0·01188	γ
s.	78	α_1	0·9247	0·01186	γ
s.s.	78	α_2	0·9278	0·01189	γ
m.	41	α_1	0·9521	0·02322	β'
s.	41	α_2	0·9558	0·02331	β'

Quadratische Form:

$$\gamma\text{-}Co-Zn \sin^2\frac{\theta}{2} = 0{\cdot}01184\ \Sigma h^2 \ldots K_{\alpha_1},$$

$$\sin^2\frac{\theta}{2} = 0{\cdot}01189\ \Sigma h^2 \ldots K_{\alpha_2},$$

$$\beta'\text{-}Co-Zn \sin^2\frac{\theta}{2} = 0{\cdot}02319\ \Sigma h^2 \ldots K_{\alpha_1},$$

$$\sin^2\frac{\theta}{2} = 0{\cdot}02330\ \Sigma h^2 \ldots K_{\alpha_2}.$$

Hieraus berechnet sich: der Parameter der γ-*Co—Zn*-Phase zu 8·878 Å und der der β'-*Co—Zn*-Phase zu 6·343 Å.

Wenn die Legierung mit 67·7 Atomproz. *Zn* 9 Tage lang bei 480° getempert wurde, wurde die γ-Phase völlig in β' umgewandelt. Die Daten der Röntgenanalyse derselben sind in der Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7. Photogramm einer *Co—Zn*-Legierung mit 67·7 Atomproz. *Zn*, 9 Tage lang bei 480° getempert.

I	Σh^2	Strahlung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\frac{\sin^2 \frac{\theta}{2} \text{ beob.}}{\Sigma h^2}$
m.	24	α_1	0·5521	0·02300
s.	24	α_2	0·5544	0·02310
s.	30	β	0·5715	0·01905
m.	25	α_1	0·5779	0·02312
s.	25	α_2	0·5803	0·02321
s.st.	26	α_1	0·6006	0·02310
st.	26	α_2	0·6035	0·02321
m.	27	α_1	0·6237	0·02310
s.	27	α_2	0·6266	0·02321
s.s.	35	β	0·6662	0·01903
s.st.	29	α_1	0·6706	0·02312
st.	29	α_2	0·6734	0·02322
s.	36	β	0·6856	0·01904
m.	30	α_1	0·6938	0·02313
s.	30	α_2	0·6965	0·02322
s.s.	37	β	0·7047	0·01905
s.	38	β	0·7228	0·01902
s.s.	32	α_1	0·7396	0·02311
s.s.	32	α_2	0·7433	0·02323
s.	41	β	0·7799	0·01902
m.	34	α_1	0·7864	0·02313
s.	34	α_2	0·7888	0·02320
st.	35	α_1	0·8089	0·02311
m.	35	α_2	0·8124	0·02321
st.	36	α_1	0·8328	0·02313
m.	36	α_2	0·8363	0·02323
st.	37	α_1	0·8556	0·02312
m.	37	α_2	0·8589	0·02321
st.	38	α_1	0·8788	0·02313
m.	38	α_2	0·8827	0·02323
s.	40	α_1	0·9253	0·02313
s.s.	40	α_2	0·9294	0·02325
s.	49	β	0·9330	0·01905
st.	41	α_1	0·9483	0·02313
m.	41	α_2	0·9521	0·02322

Quadratische Form:

$$\beta'\text{-}Co - Zn \sin^2 \frac{\theta}{2} = 0{\cdot}02312\, \Sigma h^2 \ldots K_{\alpha_1},$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0{\cdot}02322\, \Sigma h^2 \ldots K_{\alpha_2}.$$

Die Kantenlänge des Elementarkubus ist demgemäss **6·353 Å**. Genügende Daten, um die Grenzen des Zweiphasengebietes in dem Zustandsdiagramm einzuzeichnen, sind noch nicht vorhanden.

Tabelle 8. Gitterparameter einiger bei verschiedenen Temperaturen getemperten *Co—Zn*-Legierungen.

Atomprozent Zink	Glüh- und Abschreckungstemperaturen in °C	Zeit des Glühens in Tagen	Gitterparameter in Å	
			β'-Phase	γ-Phase
67·7	480	9	6·353	—
	720	10	6·343	8·878
73·0	400	24	6·357	8·913
	500	9	6·358	8·908
	700	13	—	8·896
78·3	400	24	6·357	8·912
	700	13	—	8·919

Die Legierung mit 73 Atomproz. Zink gibt nach Temperung bei 700° Photogramme mit nur γ-Linien und nach Temperung bei 500° und 400° Photogramme mit β'-Linien und diffuse γ-Linien.

γ-Phasen anderer Systeme.

Die Homogenitätsgebiete der γ-Phasen des *Fe—Zn*- und des *Co—Zn*-Systems schliessen also die den Formeln Fe_5Zn_{21} bzw. Co_5Zn_{21} entsprechenden Konzentrationswerte in sich ein. Es scheint also möglich, dass diese γ-Phase auch in anderen Legierungen von Übergangselementen mit Zink oder Cadmium auftreten könnte. Deshalb habe ich eine ganze Reihe solcher Legierungen hergestellt von einer Konzentration, bei der man nach der Regel der Valenzelektronenkonzentration die γ-Phase erwarten konnte. In jedem Falle, wo eine Reaktion zwischen den Metallen in der oben beschriebenen Weise sich ereignete, wurde tatsächlich eine γ-Phase bei der folgenden Röntgenanalyse gefunden. So sind die γ-Phasen Ni_5Zn_{21}, Rh_5Zn_{21}, Pd_5Zn_{21}, Ni_5Cd_{21} und Pt_5Zn_{21} entdeckt worden.

Dass man hier mit γ-Phasen zu tun hat, geht aus der Fig. 1 und den Tabellen 9 bis 12 hervor. Die ersten drei Phasen sind raumzentriert kubisch, Ni_5Cd_{21} einfach kubisch und Pt_5Zn_{21} flächenzentriert kubisch mit doppelt so grossem Gitterparameter wie die übrigen.

Tabelle 9.

Photogramm einer Ni–Zn-Legierung mit 81·4 Atomproz. Zn, 2 Tage lang bei 700° getempert und dann abgeschreckt.

I	Σh^2	Strahlung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\frac{\sin^2 \frac{\theta}{2} \text{ beob.}}{\Sigma h^2}$
m.	46	α_1	0·5409	0·01176
s.	46	α_2	0·5437	0·01182
m.	48	α_1	0·5645	0·01176
s.	48	α_2	0·5674	0·01182
m.	50	α_1	0·5878	0·01176
s.	50	α_2	0·5907	0·01181
s.	62	β	0·6000	0·00968
s.	52	α	0·6122	0·01177
st.	54	α_1	0·6346	0·01175
m.	54	α_2	0·6374	0·01180
s.	56	α_1	0·6584	0·01176
s.s.	56	α_2	0·6612	0·01180
s.s.	58	α	0·6823	0·01176
s.s.	72	β	0·6965	0·00967
m.	62	α_1	0·7297	0·01177
s.	62	α_2	0·7329	0·01182
s.s.	64	α	0·7536	0·01178
s.	78	β	0·7556	0·00969
st.	66	α_1	0·7776	0·01178
m.	66	α_2	0·7800	0·01182
m.	68	α_1	0·8003	0·01177
s.	68	α_2	0·8041	0·01183
s.	70	α_1	0·8239	0·01177
s.s.	70	α_2	0·8266	0·01181
m.	72	α_1	0·8472	0·01177
s.	72	α_2	0·8514	0·01183
m.	74	α_1	0·8714	0·01178
s.	74	α_2	0·8757	0·01183
m.	76	α_1	0·8950	0·01178
s.	76	α_2	0·8986	0·01182
m.	78	α_1	0·9183	0·01177
s.	78	α_2	0·9222	0·01182
s.s.	80	α	0·9421	0·01178
s.	98	β	0·9496	0·00969
m.	82	α_1	0·9653	0·01177
s.	82	α_2	0·9694	0·01182

Quadratische Form:

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0{\cdot}01177\, \Sigma h^2 \ldots K_{\alpha_1},$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0{\cdot}01182\, \Sigma h^2 \ldots K_{\alpha_2}.$$

Die Kantenlänge a des Elementarkubus: 8·904 Å.

Tabelle 10.

Photogramm einer *Pd–Zn*-Legierung mit 80·8 Atomproz. *Zn*, 3 Tage lang bei 500° getempert und dann abgeschreckt.

I	Σh^2	Strahlung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\frac{\sin^2 \frac{\theta}{2} \text{ beob.}}{\Sigma h^2}$
m.	48	α	0·5415	0·01128
m.	50	α	0·5651	0·01130
st.	54	α_1	0·6093	0·01128
m.	54	α_2	0·6128	0·01135
s.	56	α	0·6317	0·01128
s.	72	β	0·6690	0·00929
s.	62	α_1	0·7003	0·01130
s.s.	62	α_2	0·7031	0·01134
s s.	78	β	0·7249	0·00929
st.	66	α_1	0·7459	0·01130
m.	66	α_2	0·7484	0·01134
m.	68	α_1	0·7682	0·01130
s.	68	α_2	0·7712	0·01134
s.	70	α	0·7917	0·01131
st.	72	α_1	0·8138	0·01130
m.	72	α_2	0·8166	0·01134
m.	74	α_1	0·8367	0·01180
s.	74	α_2	0·8394	0·01134
m.	76	α_1	0·8589	0·01130
s.	76	α_2	0·8621	0·01134
m.	78	α_1	0·8819	0·01130
s.	78	α_2	0·8857	0·01135
m.	98	β	0·9121	0·00931
s.	82	α_1	0·9269	0·01130
s.s.	82	α_2	0·9306	0·01135
s.	84	α	0·9496	0·01130

Quadratische Form:

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0{\cdot}01130\, \Sigma h^2 \ldots K_{\alpha_1},$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0{\cdot}01134\, \Sigma h^2 \ldots K_{\alpha_2},$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0{\cdot}00930\, \Sigma h^2 \ldots K_{\beta}.$$

$a = 9{\cdot}089$ Å.

Tabelle 11.

Photogramm einer *Ni—Cd*-Legierung mit 82·5 Atomproz. *Cd*, 2 Tage lang bei 500° getempert und dann abgeschreckt.

I	Σh^2	Strahlung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\frac{\sin^2 \frac{\theta}{2} \text{ beob.}}{\Sigma h^2}$
m.	56	α_1	0·5485	0·00979
s.	56	α_2	0·5503	0·00983
m.	57	α_1	0·5580	0·00979
s.	57	α_2	0·5609	0·00984
m.	58	α_1	0·5680	0·00979
s.	58	α_2	0·5703	0·00983
m.	59	α_1	0·5779	0·00979
s.	59	α_2	0·5815	0·00986
m.	62	α_1	0·6076	0·00980
s.	62	α_2	0·6105	0·00985
s.	72	β	0·6283	0·00806
m.	65	α_1	0·6369	0·00980
s.	65	α_2	0·6397	0·00984
st.	66	α_1	0·6459	0·00979
m.	66	α_2	0·6493	0·00984
m.	68	α_1	0·6656	0·00979
s.	68	α_2	0·6684	0·00983
st	69	α_1	0·6756	0·00979
m.	69	α_2	0·6784	0·00983
s.	70	α_1	0·6850	0·00979
s.s.	70	α_2	0·6883	0·00983
m.	72	α_1	0·7058	0·00980
s.	72	α_2	0·7085	0·00984
s.	73	α_1	0·7143	0·00978
s.s	73	α_2	0·7176	0·00983
s.	90	β	0·7265	0·00807
st	76	α_1	0·7438	0·00979
m.	76	α_2	0·7474	0·00983
s.	77	α_1	0·7540	0·00979
s.s.	77	α_2	0·7586	0·00985
st.	78	α_1	0·7642	0·00980
m.	78	α_2	0·7667	0·00983
s.	98	β	0·7898	0·00806
m	81	α_1	0·7936	0·00980
s	81	α_2	0·7965	0·00983
m.	82	α_1	0·8032	0·00980
s.	82	α_2	0·8078	0·00985
s.s.	84	α	0·8225	0·00979
m.	86	α_1	0·8420	0·00979
s.	86	α_2	0·8458	0·00983
s.s.	88	α	0·8626	0·00980
m.	89	α	0·8714	0·00979
m.	90	α_1	0·8823	0·00980
s.	90	α_2	0·8865	0·00985
m.	93	α_1	0·9114	0·00980
s.	93	α_2	0·9147	0·00984
m.	94	α_1	0·9212	0·00980
s.	94	α_2	0·9244	0·00983
m.	96	α_1	0·9407	0·00980

Tabelle 11 (Fortsetzung).

I	Σh^2	Strahlung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob. / Σh^2
s.	96	α_2	0·9440	0·00983
s st.	98	α_1	0·9597	0·00979
st.	98	α_2	0·9637	0·00983
st.	99	α_1	0·9697	0·00979
m.	99	α_2	0·9731	0·00983

Quadratische Form:

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0{\cdot}009793\, \Sigma h^2 \ldots K_{\alpha_1},$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0{\cdot}009835\, \Sigma h^2 \ldots K_{\alpha_2},$$

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0{\cdot}008065\, \Sigma h^2 \ldots K_{\beta}.$$

$a = 9{\cdot}761$ Å.

Tabelle 12. Photogramm einer *Pt—Zn*-Legierung mit 81·1 Atomproz. *Zn*, 3 Tage lang bei 900° getempert, 10 Minuten bei 500° rekristallisiert und dann abgeschreckt.

I	Σh^2	Strahlung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob. / Σh^2
m.	192	α_1	0·5485	0·002857
s.	192	α_2	0·5503	0·002866
m.	200	α_1	0·5709	0·002855
s.	200	α_2	0·5732	0.002866
s.	203	α_1	0·5790	0·002852
s.s.	203	α_2	0·5820	0·002867
s.s.	251	β	0·5890	0·002350
s.s.	259	β	0·6093	0·002353
st.	216	α_1	0·6165	0·002854
m.	216	α_2	0·6195	0·002867
s.	267	β	0·6283	0·002353
s.	275	β	0·6397	0·002352
s.	227	α_1	0·6482	0·002856
s.s.	227	α_2	0·6510	0·002868
s.s.	232	α_1	0·6623	0·002855
s.s.	232	α_2	0·6651	0·002867
s.	288	β	0·6773	0·002352
s.s.	291	β	0·6839	0·002350
s.	243	α_1	0·6938	0·002855
s.	243	α_2	0·6960	0·002866
s.s.	299	β	0·7025	0·002350
s.	248	α_1	0·7086	0·002857
s.s.	248	α_2	0·7112	0·002867

Tabelle 12 (Fortsetzung).

I	Σh^2	Strahlung	$\sin^2\frac{\theta}{2}$ beob.	$\frac{\sin^2\frac{\theta}{2}\text{ beob.}}{\Sigma h^2}$
s.	251	α_1	0·7165	0·002855
s s.	251	α_2	0·7196	0·002867
m.	259	α_1	0·7396	0·002856
s.	259	α_2	0·7427	0·002868
st.	264	α_1	0·7535	0·002854
m.	264	α_2	0·7566	0·002866
m.	267	α_1	0·7622	0·002855
s.	267	α_2	0·7657	0·002868
m.	272	α_1	0·7761	0·002853
s.	272	α_2	0·7796	0·002866
m.	275	α_1	0·7850	0·002855
s.	575	α_2	0·7884	0·002868
s.s.	280	α	0·7999	0·002858
s.	283	α_1	0·8083	0·002856
s.s.	283	α_2	0·8115	0·002867
st.	288	α_1	0·8220	0·002854
m.	288	α_2	0·8257	0·002867
m.	291	α_1	0·8306	0·002854
s.	291	α_2	0·8345	0·002868
m.	296	α_1	0·8454	0·002856
s.	296	α_2	0·8489	0·002867
s.	299	α_1	0·8540	0·002856
s.s.	299	α_2	0·8568	0·002866
s.	304	α_1	0·8678	0·002855
s.s.	304	α_2	0·8710	0·002865
m.	312	α_1	0·8909	0·002855
s.	312	α_2	0·8943	0·002866
m.	315	α_1	0·8993	0·002855
s.	315	α_2	0·9029	0·002866
m.	323	α_1	0·9222	0·002855
s.	323	α_2	0·9254	0·002865
m.	331	α	0·9448	0·002854
m.	336	α	0·9590	0·002854
m.	339	α_1	0·9683	0·002856
s.	339	α_2	0·9722	0·002868

Quadratische Form:

$$\sin^2\frac{\theta}{2} = 0{\cdot}002855\ \Sigma h^2 \ldots K_{\alpha_1},$$

$$\sin^2\frac{\theta}{2} = 0{\cdot}002867\ \Sigma h^2 \ldots K_{\alpha_2}.$$

$a = 18{\cdot}079$ Å.

Betreffend das System $Rh-Zn$ liegt nur eine orientierende Untersuchung vor. Das Photogramm zeigt, dass die Schmelze nicht homogen war. Wahrscheinlich war die Legierung nicht genug getempert. Man kann aber deutlich sehen, dass die kräftigsten Linien des Photogramms mit denen einer γ-Phase zusammenfällt.

Wo die Grenzen der Homogenitätsgebiete dieser γ-Phasen liegen, ist noch nicht ermittelt. Aus der Veränderung des Parameters innerhalb der Sättigungsgrenzen der $Ni-Zn$-Phase kann man jedoch das Intervall auf etwa 15 bis 19 Atomproz. schätzen. In den Photogrammen der Legierungen mit mehr als 19 Atomproz. Ni teilen sich die meisten der Interferenzlinien auf (siehe Fig. 1). A. Westgren und G. Phragmén[1]) haben dieselbe Erscheinung im $Cu-Al$-System wahrgenommen. Sie bekundet, dass die Symmetrie von der kubischen auf eine niedrigere herabsinkt.

Das System *Co*—*Al*.

Thermische und mikroskopische Untersuchungen von Kobalt-Aluminiumlegierungen sind von A. Gwyer[2]) ausgeführt worden. Nach ihm liegt zwischen 67 und 70 Gewichtsproz. Kobalt auf der Kurve des Beginnes der Kristallisation ein Maximum. Hier scheidet sich eine Verbindung $CoAl$ aus, 68·5 Gewichtsproz. Kobalt entsprechend.

Die Gleichgewichtsdiagramme der Legierungen $Ni-Al$ und $Co-Al$ sind einander sehr ähnlich. Es lag deshalb die Vermutung nahe, dass diese Legierungen analog aufgebaut sind. Wie oben erwähnt, hat K. Becker eine β-Phase in dem $Ni-Al$-System gefunden, was Fräulein Löwenhamn im hiesigen Institut bestätigt hat. Dass eine β-Phase auch in dem System $Co-Al$ auftritt, habe ich durch eine Röntgenuntersuchung bestätigen können.

Zur Herstellung der Legierungen wurden Co und Al in einem Magnesittiegel zusammengebracht und in einem Vakuumofen geschmolzen.

Tabelle 13.
Photogramm einer $Co-Al$-Legierung mit 45·3 Atomproz. Al bei 880° C 7 Tage lang getempert und dann abgeschreckt.

I	Σh^2	Strahlung	$\sin^2\frac{\theta}{2}$ beob.	$\frac{\sin^2\frac{\theta}{2}\text{ beob.}}{\Sigma h^2}$
m.	6	β	0·5657	0·0943
m.	5	α_1	0·5727	0·1145
s.	5	α_2	0·5750	0·1150
st.	6	α_1	0.6872	0·1145
m.	6	α_2	0·6905	0·1151
s.	8	β	0·7551	0·0944
st.	8	α_1	0·9169	0·1146
m.	8	α_2	0·9209	0·1151
m.	10	β	0·9439	0·0944

[1]) A. Westgren und G. Phragmén, Metallwirtschaft **7**, 700. 1928.

[2]) A. Gwyer, Z. anorg. Ch. **57**, 140. 1908.

Quadratische Form:

$$\sin^2\frac{\theta}{2} = 0{\cdot}1146\,\Sigma h^2 \ldots K_{\alpha_1},$$

$$\sin^2\frac{\theta}{2} = 0{\cdot}1151\,\Sigma h^2 \ldots K_{\alpha_2}.$$

Gitterparameter: $a = 2{\cdot}854$ Å.

Die Änderung des Gitterparameters der *CoAl*-Phase mit der Zusammensetzung wurde zu 2·848 Å (52·7 Atomproz. *Al*) bis 2·854 Å (45·3 Atomproz. *Al*) festgestellt.

Das Volumen pro Atom in den Legierungen.

A. Westgren und A. Almin[1]) haben, wie oben erwähnt, die Erfahrung gemacht, dass die Variation des Volumens pro Atom mit der Zusammensetzung in mehreren von ihnen untersuchten Legierungsphasen dem Vegardschen Additivitätsgesetz nicht folgt. Die Phasen bilden sich unter Kontraktion. Wie E. Persson[2]) im System Kupfer—Mangan gezeigt hat, gibt es auch Phasen, die sich unter beträchtlicher Expansion bilden.

Unter anderen Legierungen, die Westgren und Almin erörtert haben, findet sich auch *Ni—Al*, also eine Legierung, die durch die Verknüpfung eines Übergangselementes mit *Al* entstanden ist. Die Kontraktion erwies sich in diesem Falle als besonders gross und betrug sogar 16 %. A. Wolf hat gezeigt, dass *FeAl* sich auch unter einer beträchtlichen Kontraktion (13 %) bildet.

Für einige homogene Phasen der früher erwähnten Legierungen mit Übergangselementen wurde das Volumen pro Atom berechnet; die Ergebnisse sind in Tabelle 14 zusammengestellt.

Nach der Tabelle scheint es, als ob die Kontraktion in diesen Legierungen nicht so gross wäre wie bei *Ni—Al* und *Fe—Al*. Man muss sich jedoch vergegenwärtigen, dass die ersteren nur etwa 19 Atomproz. von den Übergangselementen, die letzteren dagegen 50 Atomproz. enthalten. Es hat sich also ergeben, dass die Kontraktion auffallend gross ist, wenn man Übergangselemente, die ja im Innern einen Elektrondefekt haben, mit Elementen von normalem Typus legiert.

Die Gitterkonstanten der reinen Metalle sind der Arbeit von Westgren und Almin und die des Kobalts einer Untersuchung von

[1]) A. Westgren und A. Almin, loc. cit. [2]) E. Persson, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 25. 1930.

Tabelle 14. Das Volumen pro Atom in den Systemen *Co—Zn*, *Ni—Cd*, *Pt—Zn*, *Pd—Zn*.

System	Atomproz. *Zn* bzw. *Cd*	Volumen pro Atom in Å³		Kontraktion in Proz.
		beob.	ber.	
Fe—Zn	0	11·70	11·70	—
	77·4	13·93	14·38	3·1
	77·6	13·98	14·38	2·9
	100	15·16	15·16	—
Co—Zn	0	11·04	11·04	—
	80·4	13·71	14·35	4·5
	82·6	13·79	14·44	4·5
	84·7	13·86	14·52	4·5
	100	15·16	15·16	—
Ni—Zn	0	10·89	10·89	—
	81·4	13·58	14·37	5·5
	100·0	15·16	15·16	—
Ni—Cd	0	10·89	10·89	—
	82·5	17·89	19·60	8·7
	100	21·46	21·46	—
Pt—Zn	0	15·00	15·00	—
	81·1	14·21	14·98	5·1
	100·0	15·16	15·16	—
Pd—Zn	0	14·65	14·65	—
	80·8	14·44	15·06	4·1
	100·0	15·16	15·16	—

G. Hägg[1]) entnommen. Die Gitterparameter von *Pt* und *Pd* sind nach den Röntgendaten einer Untersuchung von mir berechnet.

Zusammenfassung.

1. Von Phasen der Systeme *Fe—Zn*, *Co—Zn*, *Ni—Zn*, *Rh—Zn*, *Pd—Zn*, *Pt—Zn* und *Ni—Cd* sind Pulverphotogramme erhalten worden, die sämtlich dem Interferenzbild des γ-Messings entsprechen.

2. Diese Phasen treten bei oder wenigstens in unmittelbarer Nähe einer Konzentration auf, bei der die Valenzelektronenkonzentration 21:13 ist, vorausgesetzt, dass die Übergangselemente als nullwertig betrachtet werden dürfen. Die *Fe—Zn*-Phase dieser Art hat ein Homogenitätsgebiet im Intervall 19 bis 23 Atomproz. *Fe*. Die *Co—Zn*-Phase und die *Ni—Zn*-Phase sind homogen zwischen etwa 15 bis 22 Atomproz. *Co* bzw. 15 bis 19 Atomproz. *Ni*.

3. Im *Co—Zn*-System ist eine Phase vorhanden, die denselben Kristallbau wie β-Mangan besitzt.

[1]) G. Hägg, Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis Ser. IV, Vol. 7, Nr. 1. 1929.

4. Im *Co—Al*-System ist eine dem β-Messing analoge Phase gefunden worden. Das Homogenitätsgebiet derselben schliesst eine Konzentration in sich ein, bei der die Valenzelektronenkonzentration 3:2 ist, wenn Kobalt wieder als nullwertig betrachtet werden darf.

5. Das Volumen pro Atom ist für die untersuchten Legierungsphasen berechnet worden. Es hat sich ergeben, dass die Phasen sich unter einer ganz beträchtlichen Kontraktion bilden.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Westgren, der mir diese Arbeit vorgeschlagen und mir bei der Durchführung der Untersuchung mit wertvollen Ratschlägen beigestanden hat, erlaube ich mir meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Stockholm, Institut f. allgem. u. anorg. Chemie d. Universität.
Metallographisches Institut.
Dezember 1930.

Elektrische Momente organischer Moleküle. VI.

„Orthoeffekt" bei Derivaten des *p*-Dichlorbenzols, der symmetrischen Trichlor- und Tribrombenzole.

Von

O. Hassel und **E. Næshagen**[1]).

(Eingegangen am 27. 12. 30.)

Es wird experimentelles Material betreffend einfacher Derivate des *p*-Dichlorbenzols, des symmetrischen Trichlorbenzols und des Tribrombenzols diskutiert. Der von den disubstituierten Benzolen her bekannte „Orthoeffekt" macht sich auch in diesen Verbindungen deutlich bemerkbar, so hat z. B. 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol ein Moment kleiner als 0·65, während das Moment des einfachen Chlorbenzols 1·56 beträgt. Die Bedeutung der Kenntnis der elektrischen Momente einiger höhersubstituierter Benzolderivate für die Ermittlung der gegenseitigen Lage der Substituenten in Verbindungen, wo diese durch die gewöhnlichen chemischen Methoden mit einiger Mühe verbunden ist, wird erörtert.

Eine gewisse Bedeutung wird das systematische Studium der elektrischen Momente organischer Moleküle auch dadurch erlangen, dass es uns in manchen Fällen sicher ein bequemes Mittel in die Hände gibt, die Stellung polarer Substituenten in Verbindungen deren Natur sonst bekannt ist, anzugeben. Besonders einfach liegen die Verhältnisse bei den Benzolderivaten, wo das Material über einfach oder doppelt substituierte Verbindungen schon ziemlich umfangreich ist und somit auch über die gegenseitige Beeinflussung zweier polarer Gruppen vieles bekannt ist. Diese gegenseitige Beeinflussung wird, wie zu erwarten, bei den Verbindungen, wo die beiden polaren Gruppen benachbart sind, besonders stark („Orthoeffekt"), bei den übrigen Verbindungen meistens so klein, dass sie bei der in Lösungen erzielten Messgenauigkeit schwer wahrnehmbar ist. Es ist somit zu erwarten, dass man, wenn es sich darum handelt, die gegenseitige Stellung der Substituenten in dreifach oder vierfach substituierten Benzolderivaten festzustellen, mit der Berücksichtigung des „Orthoeffektes" auskommt. Um dies festzustellen und dabei eventuell auch neue Erfahrungen bezüglich des eben genannten Effektes zu sammeln, haben wir eine Reihe von Derivaten des *p*-Dichlorbenzols, des symmetrischen Trichlorbenzols und des symmetrischen Tribrombenzols untersucht.

---

[1]) Frühere Mitteilungen: Z. physikal. Ch. (B) **4**, 217. 1929. (B) **6**, 152. 1929. (B) **6**, 441. 1930. Tidsskr. for Kjemi og Bergvesen Nr. 7 und Nr. 11. 1930.

Um die Übersicht zu erleichtern, haben wir die gefundenen Momente tabellarisch zusammengestellt (Tabelle 1), indem wir einige frühere Messungen aus unserem Institut, welche für die Diskussion eine gewisse Bedeutung haben, mit aufgenommen haben. Wenn wir in solchen Fällen, wo diese Momente auch von anderen Autoren gemessen wurden, nur unsere eigenen Werte anführen, geschieht dies nicht deshalb, dass wir unsere Werte durchweg für vertrauenswerter halten, sondern weil möglichst nur Werte, die von den gleichen Beobachtern erhalten wurden, untereinander verglichen werden sollen.

Tabelle 1.

Elektrische Momente $\cdot 10^{18}$.

Nitrobenzol	3·98[1])
p-Dichlornitrobenzol	3·45
Anilin	1·55[1])
o-Chloranilin	1·81
m-Chloranilin	2·70
p-Dichloranilin	1·68
2, 4, 6, 1-Trichloranilin	1·94
2, 4, 6, 1-Tribromanilin	1·80
Benzonitril	3·93[2])
o-Chlorbenzonitril	4·73
p-Dichlorbenzonitril	3·79
2, 4, 6, 1-Trichlorbenzonitril	3·88
2, 4, 6, 1-Trichlorphenol	1·62
2, 4, 6, 1-Tribromphenol	1·56
Chlorbenzol	1·56[1])
1, 2, 4-Trichlorbenzol	1·25
1, 2, 4, 6-Tetrachlorbenzol	0·65
1, 2, 4, 6-Tetrabrombenzol	0·70
1, 3-Dinitro-4-chlorbenzol	3·29

Auffallend gross ist der Unterschied der Momente des Nitrobenzols und des *p*-Dichlornitrobenzols [3·98−3·45 = 0·53][3]), der ganze Effekt

[1]) O. Hassel und A. H. Uhl, Z. physikal. Ch. (B) 8, 187. 1930. [2]) O. Hassel und E. Næshagen, Z. physikal. Ch. (B) 8, 357. 1930. [3]) Wir streichen im Text überall den Faktor 10^{-18}. Es würde sich wohl empfehlen, für das Dipolmoment des Einzelmoleküls eine besondere Einheit von 10^{-18} elektrostat. Einh. einzuführen.

kann jedoch als „Orthoeffekt" gedeutet werden, indem für *o*-Chlornitrobenzol ein Moment von der Grösse 4·25 gefunden worden ist[1]), während nach der einfachen Zusammensetzung der beiden Vektoren (3·98 und 1·56) bei der Annahme eines Winkels von 60° ein Wert von 4·95 folgt.

Für *p*-Dichloranilin hat man ein grösseres Moment zu erwarten als für Anilin selbst, indem wir gefunden haben, dass *o*-Chloranilin nicht das Moment 1·56 hat wie nach der einfachen Vektoraddition der beiden Teilmomente (1·55 und 1·56, Winkel = 120°) zu erwarten ist, sondern das Moment 1·81. Wir finden 1·68, so dass der „Orthoeffekt" auch in dieser Verbindung deutlich zum Vorschein kommt. Für die symmetrischen Trichlor- und Tribromaniline sind die Momente (1·94 und 1·80) ebenfalls höher als für Anilin. Deuten wir den Effekt immer noch als „Orthoeffekt", so liegt es nahe aus der Tatsache, dass die Bromverbindung den kleineren Effekt zeigt, zu schliessen, dass der „Orthoeffekt" kein reiner „Raumbeanspruchungseffekt" ist, sondern dass auch Induktionswirkungen von entscheidendem Einfluss sind. Wir machen in Verbindung mit der Besprechung der halogensubstituierten Aniline darauf aufmerksam, dass das Moment des *m*-Chloranilins (2·70) sehr gut mit dem berechneten Moment $1{\cdot}55 \cdot \sqrt{3} = 2{\cdot}69$ übereinstimmt, dass also die NH_2-Gruppe sich in dieser Verbindung wie in der para-Verbindung[2]) normal verhält.

Zur Deutung der Versuche mit *p*-Dichlorbenzonitril und symmetrischem Trichlorbenzonitril haben wir *o*-Chlorbenzonitril gemessen und ein Moment von 4·73 gefunden, welches praktisch identisch ist mit dem von Bergmann, Engel und Sándor[3]) in der Zwischenzeit publizierten Wert 4·76. Da der aus den Teilmomenten 3·93 und 1·56 und dem Winkel 60° berechnete Wert 4·88 beträgt, muss man erwarten, dass die Momente der oben erwähnten chlorsubstituierten Benzonitrilen Werte in der Nähe von 3·8 besitzen, wie man auch findet (vgl. Tabelle 1).

Während sowohl die NH_2- wie die CN-Gruppe scheinbar Momente liefern, welche angenähert in der Richtung der zugehörigen Diagonale des Benzolsechsecks fallen, besitzt die OH-Gruppe sicher einen deutlich gewinkelten Bau[4]), welcher die Vorhersage betreffend der Momente

[1]) K. Höjendahl, Diss., Kopenhagen 1928. [2]) Aage E. Eide und O. Hassel, Tidsskr. f. Kjemi og Bergvesen Nr. 8. 1930. [3]) Ernst Bergmann, Leo Engel und Stefan Sándor, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 397. 1930. [4]) Vgl. z. B. das Moment des *p*-Chlorphenols.

substituierter Phenole sehr unsicher gestalten muss. Während der „Orthoeffekt" im Falle zweier Substituenten entgegengesetzter Momentrichtung für normale Gruppen zu einer **Erhöhung** des Gesamtmomentes führt (unabhängig davon, ob man ihn als Wirkung induzierter Momente oder als Raumbeanspruchungseffekt auffasst), ist es bei gewinkelten Gruppen sehr wohl denkbar, dass im ganzen eine **Verminderung** des Gesamtmomentes eintritt. Dies scheint nun im Falle des *o*-Chlorphenols tatsächlich der Fall zu sein, indem für diese Verbindung ein Moment von 1·3 angegeben wird[1]). In Übereinstimmung damit finden wir bei den symmetrischen Trichlor- und Tribromphenolen **kleinere** Momente als das für Phenol angegebene Moment 1·70 bis 1·73[2]) (vgl. Tabelle 1). Wahrscheinlich hat sich hier die *OH*-Gruppe so eingestellt, dass das positive Ende derselben in besonderer Nähe eines der beiden Halogenatome gerückt ist, wobei das Molekül gleichzeitig unsymmetrisch geworden ist, d. h. eine sonst mögliche Symmetrieebene verloren hat:

```
          Cl
          C
    CH  /   \  CH
      C         C
  Cl /    \   /   \ Cl
          C—O  H
```

Am saubersten ist der „Orthoeffekt" wohl an den Halogenbenzolen zu studieren. Das Moment des 1,2,4-Trichlorbenzols wird man z. B. nach den obenerwähnten Erfahrungen in der Weise berechnen können, dass man die Momente des *o*-Dichlorbenzols und des Chlorbenzols mit einem Winkel von 150° kombiniert. Für den Wert des Chlorbenzols haben wir wieder 1·56 einzusetzen, für *o*-Dichlorbenzol verwenden wir den Wert 2·24 von Bergmann, Engel und Sándor[3]) und bekommen

$$\mu = \sqrt{1{\cdot}56 + 2{\cdot}24 - 1{\cdot}56 \cdot 2{\cdot}24 \cdot \sqrt{3}} = 1{\cdot}19,$$

während experimentell 1·25 ermittelt wurde. Bei der Nichtberücksichtigung der Atompolarisationen muss die Übereinstimmung als durchaus befriedigend bezeichnet werden. Im Falle der von uns auch gemessenen 1,2,3,5-Tetrachlor- und Tetrabrombenzole lässt sich

---

1) J. W. Williams, Physikal. Z. **29**, 683. 1928. 2) J. W. Williams, Physikal. Z. **29**, 174. 1928. C. P. Smyth und S. O. Morgan, J. Am. chem. Soc. **49**, 1030. 1928. 3) Ernst Bergmann, Leo Engel und Stefan Sándor, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 106. 1930.

eine Berechnung ohne nähere Vorstellungen bezüglich der Natur des „Orthoeffektes“ nicht durchführen. Sieht man von der gegenseitigen Induktionswirkung der Dipole aufeinander ab, so kann die Rechnung mit Hilfe der von BERGMANN, ENGEL und SÁNDOR (loc. cit.) angegebenen Winkel bequem durchgeführt werden. Es berechnet sich so für die beiden eben erwähnten Verbindungen ($\varepsilon = 88^\circ 14'$ bzw. $94^\circ 10'$):

0·1 bzw. 0·4, während wir experimentell 0·65 und 0·70 gefunden haben. Es erscheint zunächst zwecklos, die Berechnung auf anderer Grundlage, etwa im Sinne der Arbeit von SMALLWOOD und HERZFELD[1]), zu versuchen, indem die experimentellen Werte, solange die Atompolarisation nicht berücksichtigt werden kann, bei Momenten der in Frage kommenden Grösse nur als obere Grenzwerte betrachtet werden müssen. Interessant wäre immerhin in diesem Zusammenhange die Ermittlung der Momente der 1, 2, 3-Trihalogenverbindungen[2]).

Als Beispiel einer Verbindung mit zwei Nitrogruppen geben wir zum Schluss die Berechnung des Momentes des 1, 3-Dinitro-4-chlorbenzols wieder. Wir benutzen den von HASSEL und UHL[3]) gefundenen Wert des Nitrobenzols 3·98 und für *o*-Chlornitrobenzol den Wert HÖJENDAHLS 4·25, für den Winkel zwischen diesen Teilmomenten benutzen wir denjenigen der herauskommen würde falls die Einzelmomente der Nitrogruppe (3·98) und des *Cl* (1·54) ohne „Orthoeffekt“ miteinander kombinierten, nämlich $135^\circ 50'$. Der so berechnete Wert beträgt 3·11, während wir experimentell 3·29 gefunden haben.

[1]) HUGH M. SMALLWOOD und K. F. HERZFELD, J. Am. chem. Soc. **52**, 1919. 1930. [2]) Dass die gefundenen Momente grösser sind als die berechneten, braucht nicht auf die Vernachlässigung der Atompolarisationen zu beruhen, sondern kann natürlich durch die Annahme erklärt werden, dass die Momentpfeile nicht in der Ringebene liegen. [3]) O. HASSEL und A. H. UHL, Z. physikal. Ch. (B) 8, 187. 1930.

Die Erfahrungen, die wir bis jetzt gesammelt haben, lassen es als sehr wahrscheinlich erscheinen, dass bei vielen der in der Literatur verzeichneten Benzolderivate bekannter Zusammensetzung, wo die Plätze der Substituenten noch unsicher sind, die Entscheidung einfach durch die Messung des Dipolmomentes in Benzollösung getroffen werden kann. Dasselbe gilt dann natürlich auch von den Derivaten einiger anderer Kohlenwasserstoffe wie etwa Naphthalin. Wir hoffen bald einige Beispiele solcher Bestimmungen bringen zu können.

Die oben besprochenen Messresultate haben wir in der Tabelle 2 zusammengestellt. Die Bedeutung der einzelnen Buchstaben ist dieselbe wie in unseren früheren Arbeiten.

Tabelle 2.

Molarität	$\Delta\varepsilon$	ε	p	Δp_E	P_{A+O}
1. *p*-Dichlornitrobenzol (Cl, NO_2, Cl) Schmelzpunkt: 54·5° C.					
0·08063	0·128	2·369	0·3133	0·0004	251·8
0·1050	0·167	2·408	0·3194	0·0005	250·5
0·1327	0·213	2·454	0·3264	0·0006	250·2
0·1610	0·260	2·501	0·3335	0·0007	249·7
$P^{\infty}_{A+O} = 252{\cdot}5$. $\mu = 3{\cdot}45 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten.					
2. *o*-Chloranilin (Cl, NH_2) Siedepunkt: 206·5—207° C.					
0·1377	0·060	2·301	0·3025	0·0005	68·3
0·2020	0·088	2·329	0·3070	0·0008	67·3
0·3098	0·135	2·376	0·3144	0·0012	66·5
$P^{\infty}_{A+O} = 69{\cdot}5$. $\mu = 1{\cdot}81 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten.					
3. *m*-Chloranilin (Cl, NH_2) Siedepunkt: 227—228° C.					
0·07294	0·071	2·312	0·3043	0·0004	154·9
0·1333	0·128	2·369	0·3133	0·0006	150·8
0·2198	0·214	2·455	0·3266	0·0010	150·1
$P^{\infty}_{A+O} = 155$. $\mu = 2{\cdot}70 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten.					

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Molarität	$\Delta\varepsilon$	ε	p	Δp_E	P_{A+O}
4. *p*-Dichloranilin Schmelzpunkt: 50·0° C.					
0·1005	0·040	2·281	0·2992	0·0006	59·7
0·1398	0·056	2·297	0·3018	0·0009	59·4
0·1690	0·068	2·309	0·3038	0·0011	59·7
$P^{\infty}_{A+O} = 60.$ $\mu = 1{\cdot}68 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten.					
5. 2, 4, 6, 1-Trichloranilin Schmelzpunkt: 78° C.					
0·08147	0·040	2·281	0·2992	0·0006	73·6
0·1035	0·049	2·290	0·3007	0·0007	71·5
0·1352	0·062	2·303	0·3028	0·0009	68·8
0·1419	0·060	2·301	0·3025	0·0009	63·4
0·1516	0·063	2·304	0·3030	0·0010	62·5
0·2558	0·105	2·346	0·3097	0·0018	59·8
$P^{\infty}_{A+O} = 80.$ $\mu = 1{\cdot}94 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten.					
6. 2, 4, 6, 1-Tribromanilin Schmelzpunkt: 119° C.					
0·09695	0·047	2·288	0·3004	0·0012	68·1
0·1240	0·061	2·302	0·3026	0·0015	68·5
0·1520	0·075	2·316	0·3049	0·0019	68·4
$P^{\infty}_{A+O} = 69.$ $\mu = 1{\cdot}80 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten.					
7. *o*-Chlorbenzonitril Schmelzpunkt: 43·8° C.					
0·1036	0·298	2·539	0·3391	0·0003	445·9
0·1327	0·380	2·621	0·3508	0·0004	435·6
0·1616	0·464	2·705	0·3624	0·0005	428·8
$P^{\infty}_{A+O} = 475.$ $\mu = 4{\cdot}73 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten.					

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Molarität	$\Delta\varepsilon$	ε	p	Δp_E	P_{A+O}
8. *p*-Dichlorbenzonitril (Cl, CN, Cl) Schmelzpunkt: 130° C.					
0·07113	0·132	2·373	0·3140	0·0003	296·0
0·08797	0·168	2·409	0·3196	0·0004	302·4
0·1204	0·229	2·470	0·3289	0·0006	296·5
0·1551	0·297	2·538	0·3389	0·0007	294·0
$P^{\infty}_{A+O} = 305$. $\mu = 3{\cdot}79 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten.					
9. 2, 4, 6, 1-Trichlorbenzonitril (CN, Cl, Cl, Cl) Schmelzpunkt: 75° C.					
0·06177	0·113	2·354	0·3110	0·0003	293·0
0·08321	0·149	2·390	0·3166	0·0005	282·4
0·09111	0·163	2·404	0·3188	0·0006	281·0
$P^{\infty}_{A+O} = 320$. $\mu = 3{\cdot}88 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten.					
10. 2, 4, 6, 1-Trichlorphenol (OH, Cl, Cl, Cl) Schmelzpunkt: 68° C.					
0·07492	0·027	2·268	0·2971	0·0004	54·7
0·1406	0·050	2·291	0·3009	0·0008	53·3
0·1639	0·059	2·300	0·3023	0·0009	53·6
0·2803	0·098	2·339	0·3086	0·0015	51·7
$P^{\infty}_{A+O} = 55{\cdot}5$. $\mu = 1{\cdot}62 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten.					
11. 2, 4, 6, 1-Tribromphenol (OH, Br, Br, Br) Schmelzpunkt: 92·5° C.					
0·09482	0·033	2·274	0·2981	0·0010	47·5
0·1240	0·043	2·284	0·2997	0·0014	46·0
0·1544	0·052	2·293	0·3012	0·0017	44·7
$P^{\infty}_{A+O} = 52$. $\mu = 1{\cdot}56 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten.					

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Molarität	$\varDelta\varepsilon$	ε	p	$\varDelta p_E$	P_{A+O}
12. 1, 2, 4-Trichlorbenzol (Cl; Cl; Cl) Schmelzpunkt 16·5° C.					
0·1227	0·027	2·268	0·2971	0·0005	32·6
0·1807	0·039	2·280	0·2991	0·0007	32·1
0·2851	0·062	2·303	0·3028	0·0011	31·9
$P^{\infty}_{A+O} = 33$. $\mu = 1·25 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten.					
13. 1, 2, 4, 6-Tetrachlorbenzol (Cl; Cl, Cl; Cl) Schmelzpunkt 50—51° C.					
0·09456	0·012	2·253	0·2946	0·0005	15·9
0·1180	0·017	2·258	0·2954	0·0006	18·6
0·1496	0·022	2·263	0·2963	0·0008	19·4
$P^{\infty}_{A+O} = 9$. $\mu = 0·65 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten.					
14. 1, 2, 4, 6-Tetrabrombenzol (Br; Br, Br; Br) Schmelzpunkt: 98·5° C.					
0·06866	0·0095	2·2505	0·2942	0·0010	8·7
0·1024	0·0147	2·2557	0·2951	0·0015	9·8
0·1302	0·0182	2·2592	0·2956	0·0018	9·2
$P^{\infty}_{A+O} = 10$. $\mu = 0·7 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten.					
15. 1, 2, 4-Chlordinitrobenzol (Cl; NO_2; NO_2) Schmelzpunkt: 50·5° C.					
0·1021	0·152	2·393	0·3171	0·0006	234·1
0·1278	0·194	2·435	0·3236	0·0007	237·1
0·1496	0·229	2·470	0·3289	0·0008	237·3
$P^{\infty}_{A+O} = 230$. $\mu = 3·29 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten.					

Die verwendeten Präparate sind alle, ausgenommen der beiden Monochloraniline und des Dinitrochlorbenzols in unserem Institut dargestellt worden. Die beiden ersten wurden in die Chlorhydrate überführt, diese umkristallisiert und die daraus zurückgewonnenen Basen rektifiziert. Die Derivate des *p*-Dichlorbenzols wurden aus der Muttersubstanz über die Nitroverbindung und das entsprechende Anilin dargestellt, die Derivate des symmetrischen Trichlorbenzols und des symmetrischen Tribrombenzols aus Anilin, welches zuerst in Trichlor- (bzw. Tribrom-) Anilin umgewandelt wurde. Für wertvolle Hilfe bei der präparativen Arbeit möchten wir Herrn cand. real Aage E. Eide auch an dieser Stelle unseren herzlichen Dank bringen.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.
Dezember 1930.

Notiz über die Kollagenfaser[1]).

Von

F. Halla und **R. Tandler.**

(Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 1. 31.)

Die Röntgendiagramme von Kollagenfasern aus Fischhaut erweisen sich als identisch mit denen der gedehnten Gelatine.

Die Identität des Diagramms der Kollagenfaser mit dem gedehnter Gelatine ist bereits bekannt[2]). Trotzdem dürfte es von Interesse sein, dass dies auch für Kollagenfasern verschiedener Herkunft gilt. Bei der röntgenographischen Untersuchung der Fasern aus dem Corium verschiedener Fische nach der Fokussiermethode von WEISSENBERG[3]) fanden wir eine vollständige Übereinstimmung der so erhaltenen Diagramme sowohl untereinander als mit dem von HERRMANN, GERNGROSS und ABITZ für gedehnte Gelatine angegebenen[4]). Da wir zufällig den gleichen Abstand Präparat—Platte (48 mm) verwendet hatten, lassen sich beiderlei Aufnahmen vollkommen zur Deckung bringen. Der einzige Unterschied besteht darin, dass in unseren Aufnahmen — wegen der Verwendung ungefilterter *Cu-K*-Strahlung — die β-Linie der von den genannten Forschern mit k bezeichneten starken Interferenz auftritt und dass, infolge exzentrischer Lage des Primärstrahlenfängers, die i_2-Interferenzen auf einer Seite etwas abgedeckt sind. In den Fig. 1 und 2 sind die Diagramme der Fasern von Delphinus brevirostris (*L* 306) und Gadus morrhua (*L* 299) wiedergegeben. Die völlige Identität wird durch einen Vergleich der von uns ganz unbeeinflusst auf dem Film roh vermessenen Koordinaten der Interferenzen mit den von HERRMANN, GERNGROSS und ABITZ angegebenen Werten (Tabelle 1) dargetan.

---

[1]) Als Bemerkungen zur Arbeit von K. HERRMANN, O. GERNGROSS und W. ABITZ (Z. physikal. Ch. (B) **10**, 371. 1930). [2]) O. GERNGROSS und J. R. KATZ, Koll. Z. **39**, 181. 1926. Vgl. auch K. H. MEYER und H. MARK, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, S. 224. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1930. [3]) A. BURGENI und O. KRATKY, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 422. 1929: Durchstrahlung eines in der Richtung des Primärstrahles 10 mm breit gehaltenen Bündels paralleler, senkrecht zum Primärstrahl angeordneter Fasern. [4]) Loc. cit., S. 385, Fig. 4.

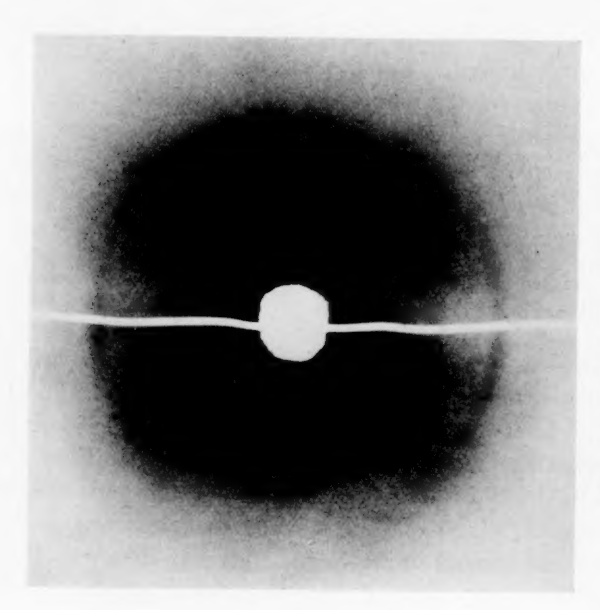


Fig. 2. Gadusfaser, chromgegerbt.

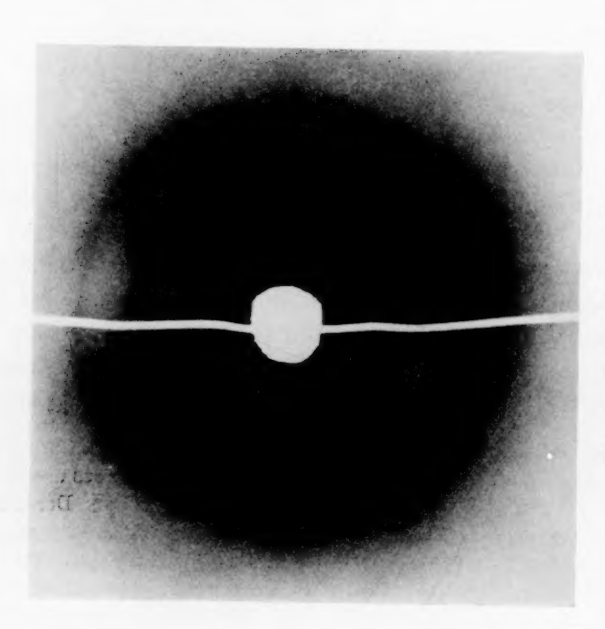


Fig. 1. Delphinfaser, roh.

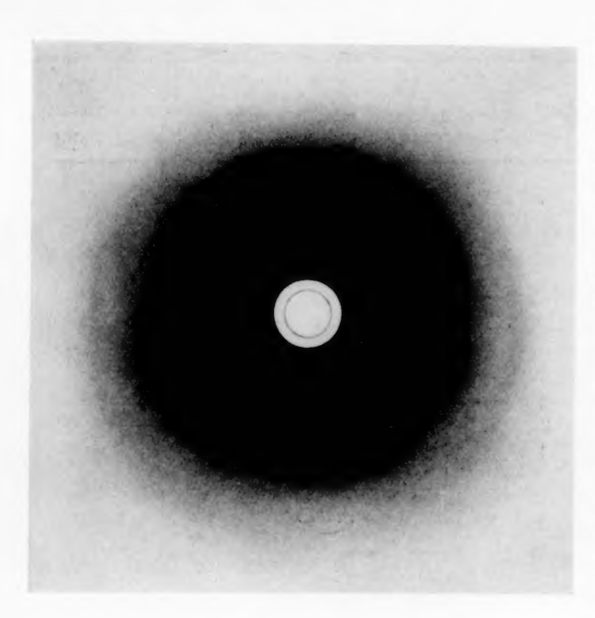


Fig. 4. Gadusfaser, mit synthetischem Gerbstoff behandelt.

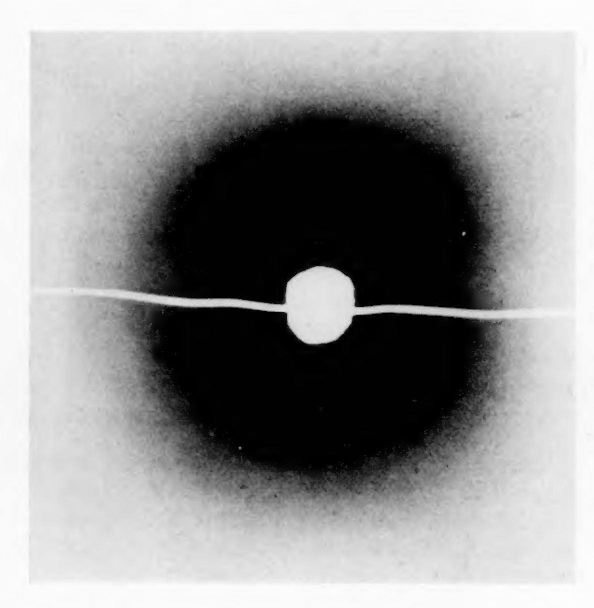


Fig. 3. Gadusfaser, vegetabilisch gegerbt.

Tabelle 1. Koordinaten der Interferenzen von Delphinfaser (Fig. 1) verglichen mit denen gedehnter Gelatine.

Bezeichnung der Interferenz nach H. G. und A.	$2x$		$2y$	
	eigene Vermessung	H. G.	eigene Vermessung	H. G.
i_2	13	13	—	—
s	12	13	15	15·5
k	—	—	57	59
f_1	35	36	—	—

Die Delphinfaser lag in rohem, entfetteten Zustand vor. Sie wurde mit Glycerin erweicht und dieses nach dem Spannen mit Alkohol ausgewaschen. Die Faser von Gadus morrhua war chromgegerbt und in gespanntem Zustand durch Tränken mit Kollodium versteift.

Dagegen zeigt eine vegetabilisch gegerbte, im übrigen wie die vorige behandelte Gadusfaser, abgesehen von einer Andeutung der i_2-Interferenz, kein Faserdiagramm (Fig. 3, *L* 301), ebensowenig wie eine mit synthetischem Gerbstoff behandelte, in ungespanntem Zustand getrocknete und dann erst gedehnte Gadusfaser (Fig. 4, *L* 200). Dieser Unterschied im Verhalten zwischen chromgegerbter und mit organischen Mitteln gegerbter Faser beruht offenkundig darauf, dass die grossen organischen Gerbstoffmolekeln durch ihre Anlagerung an die Hauptvalenzketten der Fasermicellen die Möglichkeit einer Ausrichtung der Ketten durch den Zug beeinträchtigen.

Wir behalten uns vor, auf diese für das Verständnis des Gerbeprozesses wichtigen Verhältnisse mit verfeinerten Mitteln näher einzugehen.

Der thermische Chlormonoxydzerfall.

Von

J. J. Beaver[1]) und **G. Stieger.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 1. 31.)

Der thermische Chlormonoxydzerfall wird eingehend untersucht und gefunden, dass er nicht einfach bimolekular, sondern eine recht komplizierte Kettenreaktion ist, die der des Chlordioxydzerfalls ähnlich sein muss. Es wird ein Reaktionsschema diskutiert, das die Versuche formal zu erklären vermag.

Der thermische Chlormonoxydzerfall ist von HINSHELWOOD und PRICHARD[2]) und HINSHELWOOD und HUGHES[3]) untersucht worden. Sie fanden, dass man es mit einer homogenen Gasreaktion zu tun hat, die zunächst ein Induktionsstadium durchläuft und im wesentlichen bimolekularen Charakter hat. Sie konnten die Theorie der bimolekularen Reaktion auch hier anwenden. Sie fanden gute Übereinstimmung zwischen der aus dem Temperaturkoeffizienten und der aus der Stosszahl und Reaktionsgeschwindigkeitskonstante berechneten Aktivierungsenergie.

BODENSTEIN und SCHUMACHER[4]) vermuteten aus dem Auftreten der Induktionsperiode nun, dass der Chlormonoxydzerfall keine glatte bimolekulare Reaktion, sondern komplexer Natur ist. Die Übereinstimmung der beobachteten und der berechneten Aktivierungswärmen wäre dann auch hier nur zufälliger Art. Es schien lohnend, die Kinetik des Chlormonoxydzerfalls noch einmal näher zu untersuchen, zumal in der letzten Zeit auch von verschiedenen Seiten gezeigt werden konnte, dass ein Teil der bisher als bimolekular angesehenen Reaktionen in Wirklichkeit nicht bimolekular verläuft [z. B. der Zerfall des Stickoxyduls[5]) und der Zerfall des Acetaldehyds[6])].

Apparatur.

Die für die vorliegende Arbeit benutzte Apparatur ist dieselbe, wie die von SCHUMACHER und STIEGER[7]) zum Chlordioxydzerfall ver-

---

1) WILLIAM B. Cutting Fellow from Columbia University. 2) C. N. HINSHELWOOD und CH. R. PRICHARD, J. chem. Soc. London **123**, 2730. 1923. 3) C. N. HINSHELWOOD und J. HUGHES, J. chem. Soc. London **125**, 1841. 1925. 4) M. BODENSTEIN, E. PADELT und H.-J. SCHUMACHER, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 227. 1929. 5) VOLMER und KUMEROW, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 141. 1930. 6) L. S. KASSEL, J. physical Chem. **34**, 1166. 1930. 7) H.-J. SCHUMACHER und G. STIEGER, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 363. 1930.

wendete, nur dass jetzt als Thermostatenflüssigkeit nicht Wasser, sondern Paraffin gebraucht wurde. Da der Zerfall des Cl_2O unter Druckänderung verläuft, konnte die Reaktion durch Druckmessung verfolgt werden. Als Manometer diente ein empfindliches BODENSTEINsches Quarzmanometer. Als Reaktionsgefässe wurden ein zylindrisches Quarzgefäss von 5 cm Durchmesser und 12 cm Länge, und später eine mit Glasröhren gefüllte Glaskugel von 7·5 cm Durchmesser benutzt. Das Reaktionsgefäss wurde durch ein BODENSTEINsches Glasventil[1]) abgeschlossen, desgleichen die Pumpleitung und der Cl_2O-Vorrat.

Die verwendeten Gase.

Das Chlormonoxyd wurde in der von BODENSTEIN und KISTIAKOWSKY[2]) angegebenen Weise durch Überleiten eines Chlor-Luftgemisches über besonders präpariertes Quecksilberoxyd hergestellt. Es wurde mehrere Male im Vakuum fraktioniert und dann in einem mit flüssiger Luft gekühlten Gefäss aufbewahrt. Es war 85 bis 97 % rein.

Der als Zusatzgas verwendete Sauerstoff wurde elektrolytisch entwickelt, durch ein geheiztes *Pd*-Asbestrohr geleitet und dann mit P_2O_5 und konzentrierter H_2SO_4 getrocknet.

Das Chlor wurde einer Bombe entnommen, strömte dann durch mehrere Waschflaschen mit konzentrierter H_2SO_4 und wurde dann in flüssiger Luft kondensiert.

Das Kohlenoxyd wurde aus Ameisensäure und konzentrierter Schwefelsäure entwickelt, mit Natronlauge und konzentrierter H_2SO_4 gewaschen und dann in einem Gasometer über H_2SO_4 aufgefangen.

Die Versuche: Ihre Ausführung und die Diskussion der Ergebnisse.

Die Versuche wurden so ausgeführt, dass das Reaktionsgefäss zunächst evakuiert und auch in einzelnen Fällen ausgeheizt, und darauf das Chlormonoxyd eingelassen wurde. Wurde das Reaktionsgefäss zum ersten Male benutzt, oder war durch irgendwelche Umstände Luft eingedrungen, so wurden nach dem ersten Evakuieren etwa 200 mm Cl_2O eingelassen und über Nacht stehen gelassen, dann abermals evakuiert und geheizt. Die Versuche waren dann auf etwa 10 bis 15 % reproduzierbar.

Es wurden Versuche in dem Temperaturgebiet von 100° bis 140° C mit verschiedenen Cl_2O-Drucken und Zusatzgasen gemacht.

[1]) M. BODENSTEIN, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 387. 1930. [2]) M. BODENSTEIN und G. KISTIAKOWSKY, Z. physikal. Ch. **116**, 372. 1925.

Die Versuche zeigten folgenden Reaktionsverlauf. Zunächst stieg die Reaktionsgeschwindigkeit langsam an, durchlief ein Maximum, um dann wieder zu fallen. Am Schluss, wenn fast alles Cl_2O zerfallen war, trat regelmässig eine kleine Explosion auf. Die Geschwindigkeit der Versuche bei 100° bis 130° liess sich, abgesehen vom ersten Teil der Induktionsperiode und der Explosion am Ende, durch die Gleichung darstellen:

$$-\frac{d[Cl_2O]}{dt} = k \cdot [Cl_2O];$$

die Versuche bei 140° durch die Gleichung:

$$-\frac{d[Cl_2O]}{dt} = k \cdot [Cl_2O]^{0.75}.$$

In den folgenden Tabellen ist t die Zeit in Minuten, $\Sigma \Delta p$ die Druckänderung zur Zeit t, $2 \Sigma \Delta p$ entspricht also der zerfallenen Cl_2O-Menge, und $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ die Reaktionsgeschwindigkeit. Die in der letzten Kolumne angegebenen k sind die nach der integrierten Form der oben erwähnten Gleichungen berechneten Konstanten:

$$\text{I. } (100^\circ\text{—}130^\circ) \quad k = \frac{2 \cdot 303}{t_2 - t_1} \cdot (\log [Cl_2O]_1 - \log [Cl_2O]_2).$$

$$\text{II. } (140^\circ) \quad k = \frac{4}{t_2 - t_1} \cdot ([Cl_2O]_1^{1/4} - [Cl_2O]_2^{1/4}).$$

Versuch 53.
100° C. 407·0 mm Cl_2O.

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
0	—	—	—
20	4·5	0·23	—
40	12·5	0·40	—
60	24·1	0·58	—
80	43·9	0·99	—
100	69·8	1·29	—
120	98·1	1·42	—
140	127·9	1·49	—
160	153·1	1·26	20·1
170	162·9	1·98	21·2
180	171·2	0·83	22·8
190	179·0	0·78	33·7)
245	203·5	—	—

Mittel: 21·7

Versuch 54.
100° C. 412·8 mm Cl_2O.

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
0	—	—	—
20	3·3	0·17	—
40	11·5	0·41	—
60	23·5	0·60	—
80	42·3	0·94	—
100	66·8	1·23	—
120	96·3	1·48	—
140	125·0	1·44	—
150	137·7	1·27	17·0
160	148·1	1·04	16·7
170	159·0	1·09	20·4
180	168·0	0·90	21·2
190	174·6	0·66	18·8
200	180·1	0·55	18·9
210	186·8	0·67	(34·0)
270	206·4	—	—

Mittel: 18·9

Versuch 17. 110° C. 298·0 mm Cl_2O.

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$ (monom.)	$k \cdot 10^4$ (bimol.)
0	—	—	—	—
40	12·6	0·31	—	—
60	28·9	0·81	—	—
80	51·8	1·14	—	—
100	79·2	1·37	—	—
120	100·6	1·07	16·5	3·14
140	116·4	0·79	18·1	5·0
160	126·1	0·48	19·1	6·0
180	133·3	0·36	17·5	10·5
200	137·2	0·19	18·6	10·5
220	140·4	0·16	14·3	15·8
240	142·6	0·11	15·4	24·3
Enddruck	149·0	~	—	—
			Mittel: 17·0	

Versuch 18.
110° C. 399·0 mm Cl_2O.

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
0	—	—	—
20	8·5	0·42	—
40	30·3	1·09	—
60	71·3	2·05	—
80	119·5	2·40	—
100	152·0	1·62	26·0
120	171·2	0·96	25·5
140	181·3	0·50	22·3
160	187·7	0·32	21·7
180	191·7	0·20	20·7
200	199·5	0·39	Expl.
220	199·5	—	—
Enddruck	199·5	—	—
			Mittel: 23·3

Versuch 21.
110° C. 490·4 mm Cl_2O.

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
0	—	—	—
20	12·0	0·60	—
40	52·7	2·03	—
50	87·9	3·52	—
60	123·8	3·59	—
70	157·4	3·36	32·3
80	182·5	2·51	33·7
90	201·0	1·85	34·8
100	211·8	1·08	28·1
110	220·7	0·89	30·8
120	225·8	0·51	23·3
130	230·4	0·46	27·1
140	233·6	0·32	26·5
150	236·4	0·28	27·6
160	240·4	0·40	Expl.
170	244·8	0·44	
180	244·8	—	—
Enddruck	245·2	—	—
			Mittel: 29·2

Versuch 39.

120° C. 282·8 mm Cl_2O.

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
0	—	—	—
20	11·9	0·59	—
40	46·9	1·75	—
50	70·5	2·36	—
60	92·0	2·15	36·1
65	100·0	1·60	35·3
70	106·7	1·34	35·3
75	113·1	1·28	40·8
80	118·5	1·08	42·3
85	122·8	0·86	41·6
90	125·4	0·52	30·1
100	129·6	0·42	30·4
110	133·6	0·40	41·4
120	136·3	0·27	42·4
124·3	141·4	0·51	Expl.

Mittel: 37·6

Versuch 40.

120° C. 383·2 mm Cl_2O.

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k_p \cdot 10^3$
0	—	—	—
20	27·7	1·38	—
30	65·3	3·76	—
40	110·3	4·50	—
45	128·3	3·60	49·9
50	142·1	2·76	49·2
55	154·1	2·40	55·4
60	162·9	1·76	53·3
65	169·5	1·32	52·3
70	174·0	0·90	45·6
75	177·5	0·70	44·4
80	180·5	0·60	47·8
85	182·9	0·48	48·7
90	186·0	0·62	(89·0)
91	191·6	1·12	Expl.

Mittel: 49·7

Versuch 41.

120° C. 200·4 mm Cl_2O.

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
0	—	—	—
20	4·3	0·22	—
40	15·8	0·58	—
60	32·6	0·84	—
80	54·8	1·11	—
100	71·7	0·85	23·2
120	82·8	0·55	24·6
140	89·3	0·33	23·5
160	92·8	0·18	19·4
180	95·8	0·15	26·0
192	100·2	0·29	Expl.
Enddruck	100·2	—	—

Mittel: 23·3

Versuch 42.

120° C. 500·0 mm Cl_2O.

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
0	—	—	—
5	5·3	1·06	—
10	15·5	2·04	—
15	36·6	4·22	—
20	66·5	5·98	—
25	105·7	7·84	—
30	145·0	7·86	—
35	177·5	6·50	74·0
40	198·9	4·28	70·0
45	212·7	2·76	62·6
50	223·3	2·12	66·6
55	231·0	1·54	68·0
60	236·5	1·10	68·3
65	241·0	0·90	81·0
67·7	250·0	1·80	Expl.

Mittel: 70·2

Vers. 24. 130° C. 296·1 mm Cl_2O.

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
0	—	—	—
10	15·3	1·53	—
20	55·3	4·02	—
25	81·5	5·2	—
30	102·6	4·22	76·5
35	117·2	2·92	77·5
40	127·9	2·14	85·5
45	134·8	1·38	83·9
50	139·7	0·98	91·4
55	147·6	1·58	Expl.
60	147·6	—	—
Enddruck	148·0	—	—

Mittel: 83·1

Vers. 26. 130° C. 207·6 mm Cl_2O.

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
0	—	—	—
30	46·1	1·53	—
35	57·8	2·34	—
40	69·3	2·30	57·3
45	77·8	1·70	56·9
50	84·6	1·36	60·5
55	89·3	0·94	56·3
60	93·3	0·80	64·8
65	96·0	0·54	59·4
70	98·2	0·44	59·4
72	103·8	1·12	Expl.
140	103·8	—	—

Mittel: 58·6

Versuch 36. 130° C. 436·0 mm Cl_2O.

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
0	—	—	—
10	52·3	5·23	—
13	88·6	12·1	—
16	125·0	12·13	—
19	154·5	9·83	127·1
22	175·4	6·96	132·5
25	190·0	4·87	139·0
28	199·1	3·03	131·4
31	206·7	2·53	169·5
32·5	216·9	3·40	Expl.
37	218·0	0·37	—
Enddruck	218·0	—	—

Mittel: 140·5

Vers. 46. 140° C. 372·0 mm Cl_2O.

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10$
0	—	—	—
4	24·5	6·13	—
6	51·8	13·65	—
8	89·1	18·65	—
10	121·3	16·1	7·16
12	144·8	11·7	7·20
14	160·6	7·9	6·86
16	171·4	5·4	6·90
18	186·0	7·3	Expl.

Mittel: 7·03

Vers. 47. 140° C. 176·0 mm Cl_2O.

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$10 \cdot k$
0	—	—	—
3	4·4	1·47	—
6	11·3	2·30	—
9	21·2	3·30	—
12	32·2	3·67	—
15	42·7	3·50	2·19
18	53·2	3·50	2·61
21	61·7	2·83	2·60
24	68·2	2·17	2·44
27	74·1	1·97	2·81
30	78·2	1·37	2·52
33	81·3	1·03	2·51
34·2	88·2	2·30	Expl.

Mittel: 2·53

Versuch 48.
140° C. 132·0 mm Cl_2O.

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$10 \cdot k$
0	—	—	—
6	3·5	0·60	—
9	6·4	0·97	—
12	10·5	1·37	—
15	14·7	1·40	—
18	20·6	1·97	—
21	26·0	1·80	1·28
24	31·8	1·93	1·53
27	36·8	1·67	1·49
30	41·8	1·67	1·68
33	46·5	1·57	1·85
36	50·0	1·17	1·61
39	53·1	1·03	1·65
42	55·3	0·73	1·37
48	60·0	0·77	1·93
52·2	60·0	1·00	Expl.
			Mittel: 1·60

Versuch 49.
140° C. 140·6 mm Cl_2O.

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10$
0	—	—	—
6	4·2	0·70	—
9	8·1	1·30	—
12	13·0	1·63	—
15	18·1	1·70	—
18	24·3	2·07	—
21	31·0	2.23	—
24	36·9	1·97	1·59
27	43·2	2·10	1·95
30	48·9	1·90	2·07
33	52·7	1·27	1·63
36	56·6	1·30	1·97
39	59·1	0·83	1·49
42	62·6	0·97	2·11
45	64·1	0·70	1·89
49·3	70·3	2·07	Expl.
			Mittel: 1·84

Sämtliche Versuche zeigen, dass während der Induktionsperiode, d. h. bis zur Erreichung des Maximums der Reaktionsgeschwindigkeit, im Mittel 50 bis 60% des anfänglichen Chlormonoxyds verbraucht werden. Die Zeiten der Induktionsperiode sind umgekehrt proportional dem Anfangsdruck. Die maximalen Geschwindigkeiten steigen quadratisch mit dem Anfangsdruck. Die Zeiten vom Anfang der Reaktion bis zur Explosion, sowohl wie die Zeiten gleicher prozentischer Umsätze sind ungefähr umgekehrt proportional den Anfangskonzentrationen. Insoweit zeigen unsere Versuche Übereinstimmung mit denen von Hinshelwood und Prichard. Die bei uns regelmässig beobachteten Explosionen am Ende der Reaktion, die den von Schumacher und Stieger beim Chlordioxydzerfall beobachteten recht ähnlich sind, wurden von Hinshelwood und seinen Mitarbeitern jedoch nicht gefunden. Wie aus Fig. 1 zu ersehen ist, sind die bei den Explosionen beobachteten Druckänderungen auch ungefähr proportional den Anfangsdrucken des Cl_2O. Bei den Versuchen bei 100° und 110° waren die Explosionen nicht sehr deutlich und machten sich nur durch einen Maximalwert der Geschwindigkeit bemerkbar, sehr deutlich waren sie dagegen in dem Temperaturgebiet von 120° bis 140° C.

Die für die Versuche bei 100° bis 130° C berechneten monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten sind in den einzelnen Versuchen auf 20 bis 25% konstant, beschreiben allerdings nur 25 bis 30% der

Gesamtreaktion. Sie steigen aber mit steigendem Anfangsdruck, und zwar ziemlich genau proportional dem Anfangsdruck des Chlormonoxyds (siehe Fig. 2).

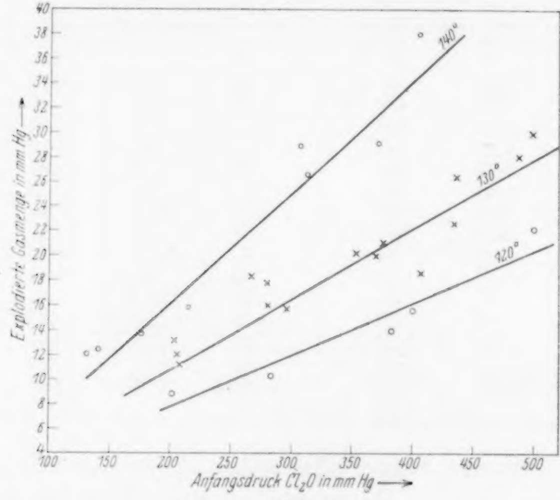


Fig. 1.

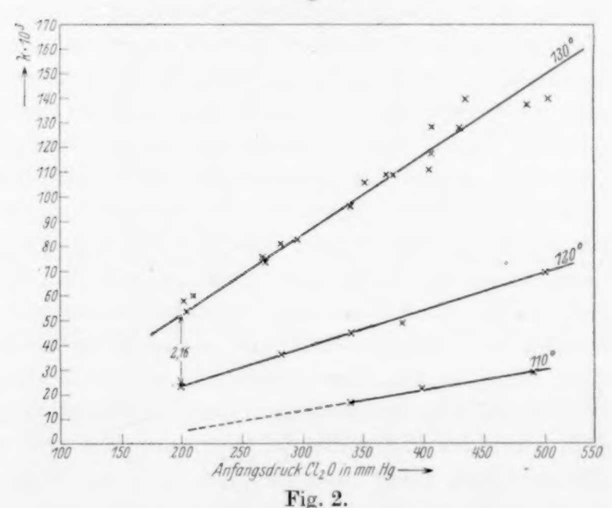


Fig. 2.

In Versuch 17 (S. 96) sind in der letzten Spalte die bimolekularen Konstanten angegeben. Sie steigen um fast 880% und man sieht, dass eine solche Gleichung den Chlormonoxydzerfall nicht zu beschreiben vermag.

Für die Versuche bei 140° C zeigen die monomolekularen Konstanten einen recht erheblichen Anstieg. Befriedigende Konstanten erhält man, wenn man mit einer schwächeren Chlormonoxydabhängigkeit $(Cl_2O)^{0.75}$ rechnet.

Den Einfluss der Wand zeigen die Versuche 26 und 60.

Versuch 26. Quarz.
130° C. $Cl_2O = 207{\cdot}6$ (92 %).

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
0	—	—	—
30	46·1	1·53	—
35	57·8	2·34	—
40	69·3	2·30	57·3
45	77·8	1·70	56·9
50	84·6	1·36	60·5
55	89·3	0·94	56·3
60	93·3	0·80	64·8
65	96·0	0·54	59·4
70	98·2	0·44	59·4
72	103·8	1·12	Expl.
140	103·8	—	—

Mittel: 58·6

Versuch 60. Glas.
130° C. $Cl_2O = 205{\cdot}6$ (95 %).

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
0	—	—	—
10	5·8	0·58	—
15	11·8	1·20	—
20	19·8	1·60	—
25	29·0	1·84	—
30	39·7	2·14	—
35	51·6	2·38	—
40	61·8	2·04	44·1
45	71·5	1·94	53·5
50	78·6	1·42	51·3
55	84·5	1·18	55·5
60	88·6	0·82	50·3
65	92·8	0·84	68·7
70	95·0	0·44	49·3
75	96·8	0·36	52·1
80	102·8	1·20	~
110	102·8	—	—

Mittel: 53·2

Versuch 26 wurde in einem Quarzgefäss von 5 cm Durchmesser und 12 cm Länge ausgeführt, Versuch 60 in einer Glaskugel, die mit Glasröhrchen gefüllt war. Das Verhältnis Oberfläche zu Volumen war also extrem variiert. Die Versuche in dem Glasgefäss (grosse Wand) gehen um etwa 10 bis 20 % langsamer als die im Quarzgefäss. Der Einfluss der Wand ist also so gering, dass man die Gesamtreaktion als durchaus homogen ansprechen kann. Die monomolekularen Konstanten der Versuche bei 100° bis 130°, die Induktionsperiode und die Explosionen am Ende der Reaktion zeigen nun ganz deutlich, dass man es nicht mit einer bimolekularen Reaktion, sondern mit einer recht komplizierten Kettenreaktion zu tun hat, die der des Chlordioxydzerfalls recht ähnlich sein muss. Auch beim Chlordioxydzerfall haben wir eine Induktionsperiode und am Ende Explosionen. Die Explosionen treten hier nur auf, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit eine gewisse Grenze überschreitet. Sie sind dann aber in der

Regel viel heftiger als beim Chlormonoxyd. Die Geschwindigkeit zeigt meistens auch kein Maximum, sondern bleibt nach Überwindung der Induktionsperiode konstant, um erst kurz vor der Explosion zu steigen.

Während der Induktionsperiode bildet sich sicherlich erst irgendein Zwischenprodukt, das dann mit dem Cl_2O eine Reaktionskette eingeht und am Schluss, wenn fast alles Cl_2O zerfallen ist, reagiert das Zwischenprodukt mit sich selbst explosionsartig Die bei den Versuchen bei 100° bis 130° beobachteten monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten sind dann wohl so zu erklären, dass die Konzentration des Zwischenprodukts, das mit dem Cl_2O bimolekular weiterreagiert, ungefähr konstant ist. Man hat also eine bimolekulare Reaktion ($Cl_2O + X \rightarrow \ldots$), bei der die Konzentration des einen Reaktionspartners konstant ist und findet infolgedessen monomolekulare Konstanten. Die Konstanten sind aber nicht unabhängig vom Anfangsdruck des Cl_2O, sondern steigen proportional mit ihm. Fast ebenso stark steigt auch die am Ende der Reaktion explodierte Gasmenge. Da die explodierte Gasmenge nun gleich oder proportional der Zwischenproduktkonzentration sein muss, findet die Abhängigkeit der monomolekularen Konstanten vom Anfangsdruck so eine plausible Erklärung.

Dass sich beim Chlormonoxydzerfall tatsächlich ein Zwischenprodukt bildet, das mit dem Cl_2O weiterreagiert, konnte durch folgenden Versuch gezeigt werden. Bei 140° C wurden 159 mm Cl_2O in das Reaktionsgefäss eingelassen. Einige Minuten vor der Explosion wurde dann frisches Cl_2O zugegeben. Die Explosion wurde durch den Zusatz des frischen Gases aufgehoben und das frische Cl_2O zerfiel gleich mit sehr viel grösserer Geschwindigkeit als zuvor. Nachdem schliesslich nun wieder fast alles Cl_2O zerfallen war, trat die Explosion ein. Die Induktionsperiode ist noch nicht ganz verschwunden, aber doch sehr stark verkürzt. Die Geschwindigkeitskonstante ist im Mittel um 50% grösser, als in dem ersten Teil der Reaktion.

Dass das Zwischenprodukt bei der Explosion zerfällt, zeigen die Versuche 49 und 50. Es wurden bei 140° 140 mm Cl_2O eingelassen. Nach der Explosion wurde frisches Cl_2O zugegeben. Die Induktionsperiode ist jetzt wieder da und beide Versuche sind völlig identisch.

Die Zusatzgase Chlor, Sauerstoff, Stickstoff, Luft haben keinen Einfluss.

Versuch 51. 140° C. 159·2 mm Cl_2O.

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$10 \cdot k$
0	—	—	—
6	5·5	0·92	—
9	10·8	1·77	—
12	17·2	2·13	—
15	24·5	2·43	—
18	33·6	3·03	—
21	41·8	2·73	1·97
24	48·7	2·30	1·93
27	55·5	2·27	2·25
30	61·0	1·83	2·20
33	65·0	1·33	1·93
36	68·8	1·27	2·25
39	71·6	0·93	2·08
42	73·3	0·57	~
			Mittel: 2·09
+ etwa 160 mm frisches Cl_2O			
43¼	73·9	—	—
45	84·4	6·00	—
48	99·1	4·90	2·48
51	113·5	4·8	2·96
54	126·3	4·27	3·29
57	135·0	3·20	3·20
60	142·5	2·20	2·87
63	148·5	2·00	3·51
66	152·0	1·17	2·88
69	158·0	2·17	Expl.
			Mittel: 3·03

Versuch 49.
140° C. 140·6 mm Cl_2O.

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$10 \cdot k$
0	—	—	—
6	4·2	0·70	—
9	8·1	1·30	—
12	13·0	1·63	—
15	18·1	1·70	—
18	24·3	2·07	—
21	31·0	2·23	—
24	36·9	1·97	1·59
27	43·2	2·10	1·95
30	48·9	1·90	2·07
33	52·7	1·27	1·63
36	56·6	1·30	1·97
39	59·1	0·83	1·49
42	62·0	0·97	2·11
45	64·1	0·70	1·89
50	70·3	2·07	Expl.
			Mittel: 1·84

Versuch 50.
140° C. Restgas von Versuch 49
+ 137·2 mm Cl_2O.

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$10 \cdot k$
0	—	—	—
6	6·0	1·00	—
9	10·8	1·60	—
12	16·0	1·73	—
15	22·5	2·17	—
18	28·8	2·10	1·49
21	35·3	2·17	1·73
24	41·2	1·97	1·81
27	45·6	1·47	1·56
30	49·7	1·37	1·65
33	53·6	1·30	1·87
36	56·6	1·00	1·69
39	59·1	0·83	1·67
42	60·9	0·60	1·43
48	63·6	0·46	1·35
53	68·6	0·83	Expl.
			Mittel: 1·63

Es wurden nun noch einige Versuche gemacht, bei denen das Gasgemisch nach Überwindung der Induktionsperiode für einige Stunden auf 0° abgekühlt und dann wieder auf Versuchstemperatur gebracht wurde. Bei 0° fand überhaupt keine Reaktion statt und nach der Erwärmung ging die Reaktion mit der vollen Geschwindigkeit weiter. Es ist das ein Beweis dafür, dass das Zwischenprodukt bei 0° längere Zeit lebensfähig ist.

Versuch 37.
130° C. 214·8 mm Cl_2O.

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
0	—	—	—
10	6·2	0·62	—
20	21·7	1·55	—
30	45·2	2·35	—
40	67·8	2·26	45·16
50	83·8	1·60	51·77
Das 130°-Bad wurde durch ein 0°-Bad ersetzt. Das Reaktionsgemisch blieb 2 Stunden lang bei 0°. Eine Druckänderung wurde nicht beobachtet.			
60	92·3	0·85	44·66
70	99·7	0·74	67·36
75	101·4	0·34	49·88
78	107·1	1·14	Expl.
			Mittel: 51·8

Versuch 38.
130° C. 201·8 mm Cl_2O.

t	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^3$
0	—	—	—
20	18·5	0·93	—
30	40·1	2·16	—
40	61·8	2·17	—
45	70·1	1·66	47·4
50	77·2	1·42	52·3
Nach 51 Minuten wurde das 130°-Bad durch ein Eisbad ersetzt. Das Reaktionsgemisch blieb dort 3½ Stunden.			
59	86·1	0·99	52·2
64	90·9	0·96	78·1 } 45·2
69	91·5	0·11	12·4 }
74	94·9	0·69	89·0
84	100·9	0·60	Expl.
			Mittel: 55·5

Um zu sehen, ob in Analogie zum ClO_2 auch beim Cl_2O-Zerfall bei Zusatz von Kohlenoxyd im Anschluss an die Explosion eine Kohlensäurebildung auftritt, wurden nun noch einige Versuche mit CO-Zusatz ausgeführt. Es zeigte sich jedoch, dass CO keinen Einfluss hat, und dass sich auch keine Kohlensäure bildet.

Es soll nun versucht werden, auf Grund der vorliegenden Experimente und einiger Analogien zum Chlordioxydzerfall ein Reaktionsschema zu diskutieren, das den Cl_2O-Zerfall formal zu erklären vermag.

Um über die energetischen Beziehungen bei den möglichen Primär- und Teilreaktionen etwas aussagen zu können, ist es wichtig die Bildungswärme des ClO zu kennen. Bodenstein und Schumacher[1]) haben bei der Untersuchung der Reaktion zwischen Chlor und Ozon einen unteren Grenzwert

$$Cl + O = ClO + 50{\cdot}8 + b \text{ cal}$$

abgeleitet, worin b die Wärmetönung der Reaktion

$$Cl_2 + O_3 \rightarrow ClO + ClO_2.$$

ist. Einen zweiten Wert haben Schumacher und Wagner[2]) bei der Berechnung des photochemischen Chlormonoxydzerfalls abgeleitet. Sie geben an:

$$Cl + O \rightarrow ClO + (32 + Q) \text{ cal},$$

[1]) M. Bodenstein, E. Padelt und H.-J. Schumacher, Z. physikal. Ch. (B) 5, 227 1929. [2]) H.-J. Schumacher und C. Wagner, Z. physikal. Ch. (B) 5, 203. 1929.

worin Q die Wärmetönung der Reaktion

$$Cl + Cl_2O \rightarrow Cl_2 + ClO + Q\,(Q > 0)$$

ist. Zwei weitere Werte wurden von GOODEVE und WALLACE[1]) aus den Spektren des Cl_2O und ClO_2 abgeleitet. Sie finden aus dem Spektrum des ClO_2 34·4 cal und 39·8 ± 6·5 cal beim Cl_2O. Aus den reaktionskinetischen Überlegungen folgt also ein Wert von etwa 50 cal, aus den Spektren ein um etwa 10 cal kleinerer. Für die folgenden Überlegungen soll mit 50 und 40 gerechnet werden (die Werte für 40 sind eingeklammert).

Von allen denkbaren Primärreaktionen sind aus energetischen Gründen nur die beiden folgenden wahrscheinlich:

$$Cl_2O + Cl_2O \rightarrow ClO_2 + Cl + Cl_2 + 2\ \text{cal},$$
$$Cl_2O + Cl_2O \rightarrow 2\,ClO + Cl_2 - 22\ (-42)\ \text{cal}.$$

Anschliessend wären dann folgende Reaktionen möglich:

$$\begin{array}{llllll}
\text{I.} & 1. & Cl_2O + Cl_2O & \rightarrow ClO_2 & + Cl + Cl_2 & + 2\ \text{cal}, \\
 & 2. & Cl + Cl_2O & \rightarrow ClO & + Cl_2 & + 18\ (8)\ \text{cal}, \\
 & 3. & ClO + Cl_2O & \rightarrow ClO_2 & + Cl_2 & + 40\ (30)\ \text{cal}, \\
 & 4. & ClO_2 & \xrightarrow{\text{(Wand)}} ClO & + O & - 70\ (-80)\ \text{cal}, \\
 & 5. & ClO_2 & \rightarrow Cl & + O_2 & - 6\ \text{cal}, \\
 & 6. & Cl_2O + O & \rightarrow 2\,ClO & & + 10\ (-10)\ \text{cal}, \\
 & 7. & ClO + ClO & \rightarrow Cl_2 & + O_2 & + 100\ (+80)\ \text{cal}. \\
\text{II.} & 1. & Cl_2O + Cl_2O & \rightarrow 2\,ClO_2 & + Cl_2 & - 22\ (-42)\ \text{cal}, \\
 & 2. & ClO + Cl_2O & \rightarrow ClO_2 & + Cl_2 & + 40\ (+30)\ \text{cal}
\end{array}$$

usw. wie oben.

Von beiden Reaktionsschemen ist das erste das wahrscheinlichere, da hier die Primärreaktion schwach exotherm ist, während im zweiten Falle wenigstens die gesamte negative Bildungswärme von 22 (−42) cal in Form von Aktivierungswärme zugeführt werden musste. Die Aktivierungswärme der Gesamtreaktion berechnet sich aus dem Temperaturkoeffizienten zu 25 bis 30 cal. Es wäre immerhin möglich, dass auch diese Reaktion als langsam laufende Primärreaktion auftritt.

Dass sich beim photochemischen als auch beim thermischen Zerfall Spuren von ClO_2 bilden, konnten schon BODENSTEIN und KISTIAKOWSKY[2]) auf spektroskopischem Wege nachweisen. Im frischen Chlormonoxydgas fanden sie keine ClO_2-Banden. Wurde das Cl_2O jedoch belichtet oder längere Zeit stehen gelassen, so traten sie recht

[1]) C. F. GOODEVE und J. J. WALLACE, Trans. Farad. Soc. **108**, 258. 1930.
[2]) M. BODENSTEIN und G. KISTIAKOWSKY, Z. physikal. Ch. **116**, 372. 1925.

deutlich heraus. Auch R. G. Dickinson und E. P. Jeffreys[1]) konnten zeigen, dass beim photochemischen Chlormonoxydzerfall in Tetrachlorkohlenstofflösung analytisch nachweisbare Mengen von ClO_2 entstehen.

Dass die Reaktion 2. $Cl + Cl_2O \rightarrow ClO + Cl_2$ recht wahrscheinlich ist, konnten Schumacher und Wagner[2]) beim photochemischen Chlormonoxydzerfall zeigen. Um jedoch eine längere Reaktionskette zu erhalten, muss man nun noch annehmen, dass entweder das ClO_2 oder das ClO mit dem Cl_2O weiterreagieren können. Dass eine Reaktion zwischen ClO_2 und Cl_2O, etwa in der Form

$$Cl_2O + ClO_2 \rightarrow ClO + Cl_2 + O_2$$

oder

$$Cl_2O + ClO_2 \rightarrow ClO_3 + Cl_2$$

eintritt, ist recht unwahrscheinlich, da Beobachtungen beim Chlordioxydzerfall dagegen sprechen. Beim thermischen ClO_2-Zerfall wurden Versuche mit Cl_2O-Zusatz gemacht und gefunden, dass bei Temperaturen, bei denen das Cl_2O allein noch sehr beständig ist, bereits ein lebhafter Zerfall eintritt. Es zerfällt das Cl_2O und das ClO_2. Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion ist aber sehr viel kleiner als beim reinen ClO_2. Cl_2O hemmt also den ClO_2-Zerfall. Würde das Cl_2O eine direkte Reaktion mit dem ClO_2 eingehen, so müsste man eine Erhöhung der Gesamtgeschwindigkeit haben. Es ist nun aber sicher so, dass irgendein beim ClO_2-Zerfall auftretendes Zwischenprodukt, das sonst mit dem ClO_2 weiterreagiert, jetzt auch noch mit dem Cl_2O reagieren kann. Etwa

$$ClO + Cl_2O \rightarrow ClO_2 + Cl_2$$

oder

$$ClO_3 + Cl_2O \rightarrow ClO_2 + Cl_2 + O_2.$$

Das dabei entstehende ClO_2 muss dann erst wieder an die Wand diffundieren und, wie bei Schumacher und Stieger gezeigt wurde, in einer langsam laufenden Reaktion $ClO + O$ liefern. Es würde so die starke Hemmung des ClO_2-Zerfalls und der Eigenzerfall des Cl_2O erklärlich. Da das reine ClO_2 oberhalb 50° sehr schnell oder explosionsartig zerfällt, ist es klar, dass bei unseren Versuchen bei 100° bis 140° ein kleiner Zusatz von ClO_2 die Reduktionsperiode aufhebt oder wesentlich verkürzt. Ob der ClO_2-Zerfall in $ClO + O$ oder $Cl + O_2$ geht, ist für unsere Reaktion gleichgültig. Man hat immer genügend

[1]) R. G. Dickinson und E. P. Jeffreys, J. Am. chem. Soc. **52**, 4288. 1930.
[2]) H.-J. Schumacher und C. Wagner, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 203. 1929.

Möglichkeiten für die Ausbildung einer Reaktionskette. Ob die Reaktion 6. $Cl_2O + O \rightarrow 2\,ClO + 10$ cal geht, lässt sich nicht ohne weiteres sagen. Da Sauerstoffatome und Ozon in vielen Fällen ähnlich reagieren, wurde das Reaktionsgefäss mit einem Gemisch von O_3 und Cl_2O gefüllt bei einer Temperatur (45°), bei der sowohl O_3 als auch Cl_2O allein noch beständig sind. Das Gemisch zeigte jedoch eine Reaktion. Es zerfiel das Cl_2O und das O_3. Ob jedoch eine direkte Reaktion zwischen O_3 und Cl_2O stattfindet, lässt sich schwer sagen, denn wenn das Cl_2O nicht ganz Cl_2-frei ist, tritt eine Reaktion zwischen Cl_2 und O_3 ein, die ClO produziert. Das so gebildete ClO könnte dann wieder mit dem Cl_2O reagieren. Wenn die Reaktion 6. $Cl_2O + O \rightarrow 2\,ClO$ aber gut geht, ist hier eine Möglichkeit der Kettenverzweigung gegeben; denn ein O-Atom liefert $2\,ClO$ und diese wieder $2\,ClO_2$ und $2\,O$ usw. Man könnte sich so die Explosionen des Cl_2O oberhalb 160° gut erklären. Abgebrochen wird die Kette durch Reaktion 7. $ClO + ClO \rightarrow Cl_2 + O_2$. Reaktion 1, die von allen die langsamste ist, produziert ClO oder ClO_2. Das ClO_2 zerfällt bei den gegebenen Temperaturen sehr schnell und liefert $ClO + O$. Die ClO-Konzentration steigt im Laufe der Zeit langsam an und ist nach Überwindung der Induktionsperiode ungefähr konstant. Die Reaktion des Cl_2O mit der konstanten ClO-Konzentration ergibt dann die monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten. Es ist aber auch klar, dass die ClO-Konzentration vom Cl_2O-Anfangsdruck abhängig sein muss, und das zeigt ja auch die Abhängigkeit der Konstanten vom Anfangsdruck. Die monomolekularen Konstanten bei 140° zeigen einen starken Anstieg. Hier ist also die Konzentration des ClO nicht mehr konstant, sondern steigt langsam an und bedingt so den Anstieg der Konstanten.

Die Explosionen am Ende der Reaktion sind dann möglicherweise auf folgende Weise zu erklären. Solange noch grössere Mengen Chlormonoxyd vorhanden sind, reagiert das Zwischenprodukt (ClO) mit dem Cl_2O. Im Laufe der Kette wird das ClO immer wieder produziert und verschwindet nur durch die relativ selten eintretende Reaktion $ClO + ClO \rightarrow Cl_2 + O_2$. Wird die Cl_2O-Konzentration jedoch klein, so findet die Reaktion $Cl_2O + ClO$ immer seltener statt und die Reaktion $ClO + ClO$ wird häufiger. Die Reaktion $ClO + ClO \rightarrow Cl_2 + O_2$ produziert nun etwa 100 cal und es ist durchaus möglich, dass die beiden Reaktionsprodukte im angeregten Zustand mit dem Cl_2O irgendwie weiterreagieren und durch Kettenverzweigung eine Explosion herbeiführen. Etwas Näheres lässt sich hierüber nicht sagen, da man ja

weder die absolute Konzentration des Zwischenprodukts noch ihre Änderung kennt. Es sind jedoch Messungen im Gange auf spektroskopischem Wege zu untersuchen, ob sich neben ClO_2 noch ein anderes Zwischenprodukt bildet und die Konzentrationsänderung im Laufe der Reaktion zu bestimmen.

Zusammenfassung.

Der thermische Chlormonoxydzerfall wurde in dem Temperaturgebiet von 100° bis 140° C untersucht. Es zeigte sich, dass er nicht eine einfache bimolekulare Reaktion, sondern eine recht komplizierte Kettenreaktion ist.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich nach Überwindung der Induktionsperiode in dem Temperaturgebiet von 100° bis 130° C durch die Gleichung

$$-\frac{d[Cl_2O]}{dt} = k \cdot [Cl_2O]$$

und bei 140° durch

$$-\frac{d[Cl_2O]}{dt} = k \cdot [Cl_2O]^{0 \cdot 75}$$

beschreiben. Die Konstanten sind proportional dem Anfangsdruck des Cl_2O.

Am Ende der Reaktion werden regelmässig Explosionen beobachtet.

Es wird ein Reaktionsschema diskutiert, das die experimentellen Ergebnisse formal zu erklären vermag.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. Max Bodenstein, sind wir für die Überlassung der Institutsmittel zu grossem Dank verpflichtet.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft dankt der eine von uns für Gewährung eines Forschungsstipendiums.

New York, Department of Chemistry, Columbia University.
Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Vergleich der Kristallstrukturen einer Additions- und einer Substitutionsverbindung.

Von

Eduard Hertel und **Kurt Schneider.**

(Aus der physikal.-chem. Abteilung des Chem. Instituts der Universität Bonn.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 12. 1. 31.)

Die Kristallstrukturen von Anilinpikrat und 2,4,6-Trinitrodiphenylamin wurden röntgenographisch untersucht und vergleichend diskutiert.

Die Amine sind durch den negativen Charakter der Amidogruppe zu mancherlei Reaktionen mit Phenolderivaten befähigt. Diese Reaktionen können in zwei grosse Gruppen eingeteilt werden, solche die zur Bildung von Additionsprodukten führen, und solche, bei denen Substitutionsprodukte entstehen[1]). Bei den Additionsreaktionen nimmt das Amidostickstoffatom des Amins ein Proton oder eine Alkylgruppe auf, bei den Substitutionsreaktionen tauscht es ein Wasserstoffatom (eventuell eine Alkylgruppe) gegen einen Teil des Reaktionspartners aus. Da nicht zu erwarten ist, dass bei der Einwirkung von aromatischen Aminen auf Polynitrophenolderivate — gleichgültig ob Addition oder Substitution stattfindet — eine erhebliche Änderung des benzoiden Kerns des Amins und des nitroiden Teils der anderen Komponente eintritt, erscheint es möglich, dass entsprechende Additions- und Substitutionsprodukte aus aromatischen Aminen und Polynitrophenolderivaten vergleichbare Kristallstrukturen besitzen.

Unsere Annahme wurde durch die Ergebnisse einer röntgenographischen Untersuchung von Anilinpikrat (Additionsprodukt) und Trinitrodiphenylamin (Substitutionsprodukt) bestätigt. Wir geben zunächst die Strukturanalyse der beiden Körper und wollen dann die Ergebnisse vergleichen und den strukturellen Aufbau kurz diskutieren:

Strukturanalyse des Anilinpikrats.

NO_2

H
N ··· HO
H

NO_2

O_2N

[1]) Vgl. E. Hertel und K. Schneider, Z. physikal. Ch. (A) **151**, 413. 1930.

Das Additionsprodukt kann leicht durch Zusammengeben von Lösungen äquimolekularer Mengen Pikrinsäure und Anilin erhalten werden. Aus Aceton kristallisiert es in derben, durchsichtigen, gelben Tafeln vom Schmelzpunkt 165°, die dem monoklinen System angehören. An ihnen sind immer folgende Wachstumsflächen ausgebildet: (1 0 0), (0 0 1), (0 1 1). Goniometrisch wurden einige Normalenwinkel mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 5'$ gemessen:

$$(1\,0\,0):(0\,0\,1) = 93^\circ$$
$$(0\,0\,1):(0\,1\,1) = 64^\circ\,40'$$
$$(0\,1\,1):(0\,1\,\bar{1}) = 50^\circ\,40'.$$

Die Dichte ergab sich nach der Schwebemethode zu 1·394. Die Abmessungen des Elementarkörpers wurden mit Hilfe von Schichtliniendiagrammen nach POLANYI ermittelt:

$$J_a = 13{\cdot}2\ \text{Å},\ J_b = 7{\cdot}4\ \text{Å},\ J_c = 15{\cdot}2\ \text{Å},\ \beta = 93^\circ.$$

Die Zahl der Formelgewichte $C_{12}H_{10}O_7N_4$ im Elementarkörper ist nach der BRAGGschen Beziehung

$$Z = \frac{13{\cdot}2 \cdot 7{\cdot}4 \cdot 15{\cdot}2 \cdot 0{\cdot}998 \cdot 1{\cdot}394}{1{\cdot}65 \cdot 322} = 3{\cdot}9 \sim 4.$$

Die Indizierung der WEISSENBERG-Diagramme mit den kristallographischen Hauptachsen als Drehachsen geschah mit Hilfe der quadratischen Form für das monokline Translationsgitter, sie nimmt beim Einsetzen der speziellen Zahlenwerte für a, b, c und β die Gestalt an:

$$\sin^2\vartheta = 0{\cdot}0034\,h^2 + 0{\cdot}0108\,k^2 + 0{\cdot}00256\,l^2 + 0{\cdot}0003\,hl.$$

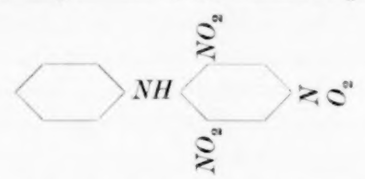
Die Übereinstimmung der aus den Films ermittelten und den aus der quadratischen Form berechneten Werten für $\sin\vartheta$ war durchweg befriedigend. In den Diagrammen der Äquatoren finden sich die goniometrisch gemessenen Winkel wieder. Aus dem vollständigen Register aller auftretenden Interferenzen ergeben sich folgende systematische Auslöschungen:

$0\,k\,0$ löscht aus, wenn k ungerade ist,
$h\,0\,l$ löscht aus, wenn l ungerade ist.

Die Konstitution des Moleküls lässt keinen Zweifel darüber, dass sich streuende Atome in allgemeinster Lage befinden, so dass die Auslöschungen durch die Raumgruppe bedingt sind. Die einzige Raumgruppe, die die gefundenen Auslöschungen verlangt, ist C_{2h}^5. Diese Raumgruppe verlangt zwei Symmetriehauptgruppen mit der Eigen-

symmetrie C_i. Da der Elementarkörper vier Moleküle enthält, die einzeln kein Symmetriezentrum besitzen können, müssen im Kristallgitter je zwei zu einem Gebilde C_i zusammengelagert sein.

Strukturanalyse des 2, 4, 6-Trinitrodiphenylamins.



Die Verbindung wird erhalten durch Umsatz von Anilin mit Trinitroanisol in Chloroform- oder Alkohollösung. Sie kristallisiert in scharlachroten Nadeln vom Schmelzpunkt 179°. Sehr schöne, flächenreiche Kristalle wurden aus Äthylacetat gezüchtet. Das spez. Gewicht wurde nach der Schwebemethode zu 1·54 bestimmt.

Die Kristalle gehören dem monoklinen System an und weisen immer die Wachstumsflächen (1 0 0), (0 0 1) und (2 1 0) auf. Am Reflexionsgoniometer wurden folgende Winkel gemessen:

$$(1\,0\,0):(0\,0\,1) = 107°$$
$$(1\,0\,0):(2\,1\,0) = 53°\,21'$$
$$(2\,1\,0):(\bar{2}\,1\,0) = 73°\,18'.$$

Als Hauptidentitätsperioden in Richtung der drei kristallographischen Achsen ergaben sich die Werte:

$$J_a = 22{\cdot}0\ \text{Å},\ J_b = 7{\cdot}8\ \text{Å},\ J_c = 16{\cdot}2\ \text{Å},\ \beta = 107°.$$

Der Elementarkörper enthält acht Formelgewichte $C_{12}H_8O_6N_4$. Die quadratische Form

$$\sin^2\vartheta = 0{\cdot}00134\,h^2 + 0{\cdot}00975\,k^2 + 0{\cdot}00247\,l^2 + 0{\cdot}00106\,hl$$

diente zur Indizierung der Diagramme, auf denen die Interferenzen folgende systematische Auslöschungen zeigen:

$0\,k\,0$ löscht aus, wenn k ungerade ist,
$h\,0\,l$ löscht aus, wenn h oder l ungerade ist,
$h\,k\,0$ löscht aus, wenn h ungerade ist.

Auch hier ist auf die Raumgruppe C_{2h}^5 zu schliessen. Sie bedingt die Auslöschungen:

$0\,k\,0$ löscht aus, wenn k ungerade ist,
$h\,0\,l$ löscht aus, wenn l ungerade ist.

Die Auslöschungen:

$h\,0\,l$ löscht aus, wenn h ungerade ist,

$h\,k\,0$ löscht aus, wenn h ungerade ist,

erklären wir uns durch spezielle Anordnung der Moleküle. Die Raumgruppe C_{2h}^5 verlangt zwei Symmetriehauptgruppen von der Eigensymmetrie C_i. Da sich im vorliegenden Elementarkörper acht Moleküle befinden, müssen je vier zu einem Gebilde C_i zusammengeschlossen sein. Durch die spezielle Anordnung der Moleküle bei dieser Zusammenlagerung können die gefundenen Auslöschungen bedingt werden. Dies sei an der schematischen Figur kurz erläutert.

Im monoklinen System kann die Achse [1 0 0] keine Helicodigyre sein. Es ist jedoch möglich, dass Moleküle in der Richtung [1 0 0] in zweizähligem Rhythmus in nicht identischer Lage einander folgen. Durch die Bezeichnung $\underline{NO_2}$ und $\underline{NO_2}$ soll angedeutet werden, dass die Nitrogruppen der Moleküle I und II in bezug auf ihre Lage in Richtung [0 1 0] nicht identisch bezüglich der Translation $\frac{J_a}{2}$ parallel [1 0 0] sein mögen. Erst Molekül I_a sei translatorisch identisch mit I. Durch die Inversion der Moleküle I und II ergibt sich die Lage der Moleküle III und IV, durch ihre Translation parallel [0 0 1] die Lage der Moleküle I_c und II_c. Durch Wiederholung dieser Operationen entsteht das Molekülnetzgitter, dessen Projektion auf (0 1 0) die Figur schematisch im Ausschnitt darstellt. Zum dreidimensionalen Raumgitter gelangt man durch die Symmetrieoperation der Schraubung an einer Helicodigyre parallel [0 1 0] oder durch Gleitspiegelung an einer Ebene parallel (0 1 0) mit der Gleitungskomponente $\frac{c}{2}$. Sind die Projektionen von I und II auf die Basisebene (0 1 0) translatorisch identisch, so finden die nicht durch die Raumgruppe bedingten Auslöschungen eine zwanglose Erklärung.

Wählt man als Koordinatenanfangspunkt den Schnittpunkt einer Gleitspiegelebene parallel (0 1 0) mit einer Helicodigyre parallel [0 1 0], so ist die Lage der Symmetriezentren:

$$\tfrac{1}{4}\tfrac{1}{4}0,\ \tfrac{1}{4}\tfrac{3}{4}0,\ \tfrac{1}{4}\tfrac{1}{4}\tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{4}\tfrac{3}{4}\tfrac{1}{2},\ \tfrac{3}{4}\tfrac{1}{4}0,\ \tfrac{3}{4}\tfrac{3}{4}0,\ \tfrac{3}{4}\tfrac{1}{4}\tfrac{1}{2},\ \tfrac{3}{4}\tfrac{3}{4}\tfrac{1}{2}.$$

Die Lage der Molekülschwerpunkte und der Richtungen in den Molekülen, bezogen auf das Koordinatensystem, kann nicht streng angegeben werden. Wir glauben jedoch in Analogie zu den Befunden an der Molekülverbindung Anthracen—Trinitrobenzol[1]) annehmen zu

[1]) E. Hertel und G. H. Römer, Z. physikal. Ch. (B) 11, 77. 1930.

dürfen, dass die Schraubung parallel [0 1 0] in Richtung [0 1 0] die Moleküle in der Weise aufeinander folgen lässt, dass der benzoide Teil eines Moleküls nach beiden Seiten in Richtung [0 1 0] von den nitroiden, der nitroide Teil entsprechend von den benzoiden Teilen der beiden Nachbarmoleküle umgeben ist.

Fig. 1. Schematische Projektion des Molekülnetzgitters von Trinitrodiphenylamin auf die Basis (0 1 0). • Bedeutet Symmetriezentrum.

Vergleich der beiden Strukturen.

Dem Vergleich der Kristallstrukturen der beiden Körper sei folgende Tabelle zugrunde gelegt. In ihr findet man für J_a bei Trinitrodiphenylamin die Angabe $2 \cdot 11$ statt 22 Å. Zu dieser Zerlegung ist man berechtigt wegen der speziellen Anordnung der Moleküle, die

oben diskutiert wurde. Die dritte Kolonne gibt den Abstand identischer Molekülketten senkrecht zur Richtung [1 0 0] an.

	J_a	J_b	$J_c \cdot \sin\beta$
Anilinpikrat	13·2	7·4	15·2
Trinitrodiphenylamin	2 · 11·0	7·8	15·2
Unterschied in Å	2·2	0·4	0·3
Unterschied in Prozent	18	5·3	2

Aus der Tabelle geht hervor, dass die beiden Körper, die der gleichen Raumgruppe C_{2h}^5 angehören, in bezug auf zwei Hauptidentitätsperioden (J_b und $J_c \cdot \sin\beta$) nahezu übereinstimmen. Sehen wir die Richtung [1 0 0], in der sich die Identitätsperioden — abgesehen von dem Faktor 2 — um den Betrag 2·2 Å (18%) unterscheiden, als diejenige an, in die die Längsrichtung der Moleküle fällt, so kann die Differenz leicht erklärt werden als die Raumbeanspruchung, die dem Molekül Wasser zuzuerteilen ist, um das sich Additions- und Substitutionsprodukt unterscheiden. J_b sehen wir in Analogie zu mehreren früher studierten Fällen als Entfernung identisch gelagerter Ringebenen an.

Zusammenfassung.

Die vergleichende Untersuchung eines Additionsprodukts (Anilinpikrat) und des entsprechenden Substitutionsprodukts (Trinitrodiphenylamin) ergab weitgehende Analogie im strukturellen Feinbau ihrer Kristalle. Diese stimmen in bezug auf die Raumgruppe und zwei Hauptidentitätsperioden miteinander überein. Der Unterschied in der dritten Identitätsperiode kann durch spezielle Lagerung der Moleküle in dieser Richtung und die Raumbeanspruchung des Moleküls Wasser gedeutet werden, um das sich Additions- und Substitutionsprodukt unterscheiden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir unseren herzlichsten Dank aus für die Beschaffung von Röhrenmaterial und die Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (K. Schneider). Herrn Prof. v. Antropoff danken wir für die Überlassung der Arbeitsmöglichkeit in seiner Abteilung.

Der thermische Zerfall des Nitrylchlorids.

Eine homogene Gasreaktion erster Ordnung.

Von

Hans-Joachim Schumacher und **Gerhard Sprenger**.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 1. 31.)

Der thermische Zerfall des NO_2Cl wird untersucht. Er verläuft monomolekular und ist bei einem Druck von 10 Atm. noch druckabhängig. Es wird insbesondere der Einfluss von Fremdgasen auf die Reaktion untersucht.

Einleitung.

Über den thermischen Zerfall des Nitrylchlorids ist schon vor längerer Zeit kurz berichtet worden[1]). Die ausführliche Wiedergabe der damaligen Untersuchungen, desgleichen eine Anzahl weiterer Versuche, deren Veröffentlichung aus äusseren Gründen verzögert wurde, soll im folgenden nachgeholt werden.

Es ist eine ganze Reihe von Verbindungen bekannt, die in homogener Gasreaktion nach der ersten Ordnung zerfallen[2]). Diese Verbindungen sind aber meist von komplizierter Zusammensetzung, so dass es uns lohnend erschien, den Zerfall einer so einfach gebauten Molekel, wie den des NO_2Cl, genauer zu untersuchen.

Was die Theorie der monomolekularen Reaktionen angeht, so ist man in der Lage, den allgemeinen Verlauf einer solchen Reaktion formelmässig darstellen zu können[3]). Auch bestehen über die zum Zerfall führenden Elementarprozesse plausible Vorstellungen[4]). Schwierigkeiten macht jedoch immer noch die quantitative Darstellung des Gesamtverlaufs einer solchen Reaktion und der Einfluss von Fremdgasen auf die Zerfallsgeschwindigkeit. Die folgenden Ausführungen sollen einen experimentellen Beitrag zu diesen Fragen bilden.

---

[1]) H.-J. Schumacher und G. Sprenger, Z. Elektrochem. **35**, 653. 1929. [2]) Eine recht vollzählige Zusammenstellung findet sich bei Roginsky und Rosenkewitsch (Z. physikal. Ch. (B) **10**, 47. 1930). [3]) O. K. Rice und Ramsperger, J. Am. chem. Soc. **49**, 1617. 1928. **50**, 617. 1928. L. St. Kassel, J. physical Chem. **32**, 225, 1065. 1928. [4]) M. Polanyi und E. Wigner, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 439. 1929. Langer, Physic. Rev. **33**, 290. 1929. Bourgin, Pr. Nat. Acad. Washington **15**, 357. 1929. Roginsky und Rosenkewitsch, loc. cit.

Die Apparatur.

Da die verwendeten Gase, Stickoxyde, Chlor, Nitrosylchlorid, Ozon und schliesslich auch das Nitrylchlorid Hahnfett angreifen, wurden in der Apparatur statt Glashähnen Metallventile verwendet. Benutzt wurden zum Teil Messingmembranventile nach BODENSTEIN und daneben auch einige der von F. SIMON angegebenen Metallschlauchventile. Die Anordnung war so, dass die Gase von ihrer Entstehung bis zu ihrer Verwendung mit Hahnfett nicht in Berührung kamen.

Zur Verfolgung der Reaktion, die unter Molzahländerung von 2 auf 3 vor sich geht, wurde die Druckmessung bei konstantem Volumen verwendet. Das Reaktionsgefäss R stand durch Kapillarleitungen über einen Quarzglasschliff mit einem Quarzspiralmanometer, das als Nullinstrument diente, in Verbindung. Der Druck konnte an einem Quecksilbermanometer, bei kleineren Drucken an einem Bromnaphthalinmanometer abgelesen werden. Das Reaktionsgefäss stand über dem Ventil V_8 mit den übrigen Apparaturteilen in Verbindung.

Der Flüssigkeitsthermostat war wegen der über 100° C liegenden Reaktionstemperatur mit Hartparaffin beschickt. Er konnte durch elektrische Heizung und Rührung und mit Hilfe eines ein Relais betätigenden Thermoregulators auf einer bis auf $^2/_{10}$° konstanten Temperatur gehalten werden.

Zur Evakuierung der einzelnen Apparaturteile diente eine Diffusions- und eine Ölpumpe. Vom Ventil V_2 führte die Pumpleitung gegabelt über je einen Natronkalkabsorber einmal zur Ölpumpe, um die grösste Menge der Gase erst abzupumpen. War ein Druck von etwa 3 mm Hg erreicht, so wurde auf die Diffusionspumpe umgestellt und auf Hochvakuum unter Zwischenschaltung einer mit flüssiger Luft gekühlten Quecksilberfalle evakuiert.

Die verwendeten Gase.

In früheren Mitteilungen ist schon über die Darstellung des Nitrylchlorids[1]) berichtet worden. An Hand der Fig. 1 soll hier nur kurz die Darstellungsanordnung beschrieben werden.

Das Nitrylchlorid entsteht durch Oxydation von Nitrosylchlorid mit Ozon in der Gasphase. Das Nitrosylchlorid wurde aus Stickoxyd und Chlor dargestellt. Für Versuche mit Zusatzgasen wurde ausserdem noch NO_2, N_2, H_2, O_2 und CO benötigt.

[1]) H. J. SCHUMACHER und G. SPRENGER, Z. Elektrochem. **35**, 653. 1929. Z. anorg. Ch. **182**, 140. 1929.

Nitrosylchlorid: Stickoxyd zur Darstellung des Nitrosylchlorids wurde in einem Gasentwickler aus einer Lösung von Natriumnitrit in konzentrierter Schwefelsäure durch Eintropfen von Quecksilber dargestellt. Nach Passieren von zwei P_2O_5-Röhren gelangte es über Ventil V_3 und V_4 in das Gefäss F_1, das in einer Ausfrierfalle bei $-80°$ kondensiertes Chlor enthielt. Unter Bildung von $NOCl$ sättigte sich dieses unter Rotfärbung mit NO. Nach einiger Zeit wurde dann das überschüssige NO vom gebildeten $NOCl$ abgepumpt, wobei die Falle auf $-115°$ abgekühlt wurde. Das Chlor war einer Bombe entnommen und musste erst mehrere Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure durchstreichen, ehe es in F_1 kondensiert wurde.

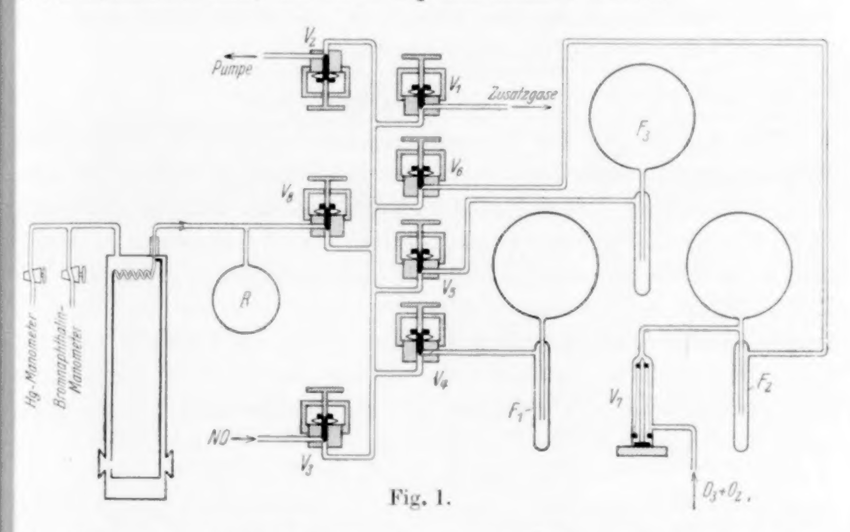


Fig. 1.

Ozon: Durch Palladiumasbest von Wasserstoff, durch konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd von Wasser befreiter Sauerstoff, der elektrolytisch aus wässeriger Kalilauge gewonnen war, wurde in drei Siemens-Röhren ozonisiert. Über V_7 gelangte dieses Ozon-Sauerstoffgemisch nach F_2 und wurde hier in flüssiger Luft kondensiert und durch Abpumpen vom Sauerstoff befreit.

Nitrylchlorid: Zur Darstellung des NO_2Cl wurde die 2 Liter grosse Kugel F_3 über V_4 und V_5 mit etwa 100 bis 200 mm Nitrosylchlorid gefüllt. Nach dem Abpumpen des in den Rohrleitungen zwischen den Ventilen verbliebenen $NOCl$-Restes wurde dann über V_6 solange aus F_2 Ozon nach F_3 verdampft, bis die gelbbraune Farbe des $NOCl$ vollkommen verschwunden war. In der Falle von F_3 wurde

das so gebildete NO_2Cl schliesslich bei $-115°$ kondensiert und der aus dem Ozon gebildete Sauerstoff und eventuell überschüssiges Ozon weggepumpt. Zurück blieb ein wasserhelles Kondensat von NO_2Cl, das dann nach Bedarf in das Reaktionsgefäss R überführt werden konnte. Unterhalb von $-50°$ kondensiert ist das NO_2Cl beliebig lange haltbar; es wurde daher unter Kohlensäurekühlung in F_3 aufbewahrt.

Zusatzgase: Zum Einlass und Aufbewahren von Zusatzgasen dienten weitere Gefässe, die über V_1 mit der übrigen Apparatur in Verbindung standen. Cl_2, CO_2, CO und H_2 wurden aus den Bomben entnommen und wie das Cl_2 oben gereinigt. Sauerstoff wurde aus der Ozonleitung entnommen. NO_2 gewannen wir durch Oxydation von NO mit überschüssigem Sauerstoff, der dann unter Ausfrieren des N_2O_4 bei $-80°$ weggepumpt wurde.

Die Versuche.

Die Ausführung der Versuche geschah so, dass in das auf Versuchstemperatur befindliche evakuierte Reaktionsgefäss die gewünschte Nitrylchloridmenge durch Ventil V_8 hereingelassen und dann möglichst rasch der Druck abgelesen wurde. Durch weitere Ablesungen in passenden Zeitabständen wurde dann die Druckzunahme verfolgt. Der NO_2Cl-Druck bei der ersten Ablesung ergibt sich aus der mit zwei multiplizierten Druckzunahme bis zum Ende des Versuchs. Da nur reines Nitrylchlorid verwendet wurde, war also für jede Ablesung die Zusammensetzung des Gasgemisches im Reaktionsraum feststellbar, wenn man der Reaktion die Gleichung

$$2NO_2Cl = 2NO_2 + Cl_2$$

zugrunde legt. Diese Gleichung gilt, wie Vorversuche[1]) gezeigt hatten, streng. Das $NO_2-N_2O_4$-Gleichgewicht insbesondere spielt bei den hier benutzten Drucken und Temperaturen, da ganz auf seiten des NO_2 liegend, keine Rolle. Der Enddruck nach vollständigem Zerfall des Nitrylchlorids wurde bestimmt, indem die Temperatur auf etwa 180° gesteigert und 2 Stunden beibehalten wurde. Nach Abkühlen auf die Versuchstemperatur war dann direkt der Enddruck abzulesen. Aus ihm lässt sich durch Multiplikation mit $^2/_3$, dem Molzahlquotienten der Reaktionsgleichung, der ursprünglich bei den jeweiligen Versuchen vorhandene Nitrylchloriddruck berechnen, der, wie vorwegnehmend bemerkt sei, für die Auswertung der Versuche wegen der Druckabhängigkeit der Zerfallgeschwindigkeit von Interesse ist.

[1]) Z. Elektrochem. **35**, 653. 1929. Z. anorg. Ch. **182**, 139. 1929.

Die Messungen ergaben, dass der Zerfall des NO_2Cl nach erster Ordnung verläuft, wie die nach der integrierten Gleichung für Reaktionen erster Ordnung berechneten Konstanten zeigten. Aber mit Änderung der Anfangskonzentration des NO_2Cl, wie sich aus dem Enddruck bestimmen lässt, erhält man veränderte Konstanten. Verändert in dem Sinne, dass bei grösserer Anfangskonzentration des NO_2Cl auch grössere Konstanten, aber innerhalb eines Versuchs immer durchaus Konstanten ohne jeden merklichen Gang erhalten werden.

Im folgenden sind mehrere Reihen solcher Versuche bei 130° und 140° C angegeben.

Versuch 43. $T = 130°$ C.
$p_{NO_2Cl} = 10{\cdot}9$ mm.
$p'_{NO_2Cl} = 11{\cdot}4$ mm.

t	P	p_{NO_2Cl}	$k \cdot 10^3$
0	11·7	10·9	
54·0	12·5	9·24	3·11
119·0	13·4	7·52	3·20
182·0	14·1	6·06	3·42
265·3	14·8	4·61	3·27
360·0	15·5	3·24	3·69
489·5	16·1	2·02	3·69
∞	17·1		

k Mittel $= 3{\cdot}41 \cdot 10^{-3}$.

Versuch 44. $T = 130°$ C.
$p_{NO_2Cl} = 40{\cdot}6$ mm.
$p'_{NO_2Cl} = 40{\cdot}8$ mm.

t	P	p_{NO_2Cl}	$k \cdot 10^3$
0	44·1	40·6	
10·08	45·4	38·3	5·85
25·33	47·1	34·6	6·50
43·75	49·1	30·6	6·70
62·5	51·0	27·0	6·75
84·6	52·9	23·2	6·84
106·3	54·5	19·92	6·84
131·8	56·0	16·90	6·45
197·8	59·0	11·10	6·36
247·8	60·3	8·32	5·80
∞	61·3		

k Mittel $= 6{\cdot}47 \cdot 10^{-3}$.

Versuch 41. $T = 130°$ C.
$p_{NO_2Cl} = 163{\cdot}2$ mm.
$p'_{NO_2Cl} = 220{\cdot}8$ mm.

t	P	p_{NO_2Cl}	$k \cdot 10^3$
0	249·6	163·2	
2·87	254·6	153·2	22·1
6·03	259·6	143·0	21·7
9·73	265·5	131·2	23·3
13·32	270·8	120·6	23·5
17·13	276·3	109·6	25·2
22·08	282·2	97·8	23·0
27·38	287·6	87·2	21·7
34·00	293·6	75·2	22·4
41·40	299·5	63·4	23·0
51·1	305·6	51·2	21·9
78·2	317·1	28·2	23·3
130·0	327·5	7·4	25·8
∞	331·2		

k Mittel $= 23{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$.

Versuch 45. $T = 130°$ C.
$p_{NO_2Cl} = 378{\cdot}2$ mm.
$p'_{NO_2Cl} = 412{\cdot}6$ mm.

t	P	p_{NO_2Cl}	$k \cdot 10^3$
0	429·8	378·2	
1·17	437·8	362·2	37·1
2·75	447·4	343·0	34·6
4·50	459·1	319·6	39·6
6·22	469·0	299·8	37·8
8·10	479·0	279·8	36·8
9·85	487·1	263·6	34·3
12·00	596·1	245·6	33·0
14·00	504·0	229·8	32·3
28·37	542·7	152·4	28·6
∞	618·9		

k Mittel $= 34{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$.

Versuch 19. $T = 140°$ C.

$p_{NO_2Cl} = 11·14$ mm.
$p'_{NO_2Cl} = 11·1$ mm.

t	P	p_{NO_2Cl}	$k \cdot 10^3$
0	11·14	11·08	
28·6	12·21	89·4	7·52
69·6	13·39	66·5	7·24
119·6	14·38	46·2	7·24
191·6	15·49	24·2	8·87
∞	16·68		

k Mittel $= 7·72 \cdot 10^{-3}$.

Versuch 17. $T = 140°$ C.

$p_{NO_2Cl} = 46·06$ mm.
$p'_{NO_2Cl} = 48·3$ mm.

t	P	p_{NO_2Cl}	$k \cdot 10^3$
0	49·28	46·06	
5·50	51·29	42·11	16·4
13·33	53·54	37·43	15·0
20·75	55·78	33·01	16·7
29·00	58·01	28·58	17·6
37·25	59·92	24·76	17·1
46·08	61·58	21·36	17·0
65·92	62·84	14·83	18·3
165·0	70·74	3·50	16·0
∞	72·45		

k Mittel $= 16·8 \cdot 10^{-3}$.

Versuch 31. $T = 140°$ C.

$p_{NO_2Cl} = 80·0$ mm.
$p'_{NO_2Cl} = 96·4$ mm.

t	P	p_{NO_2Cl}	$k \cdot 10^3$
0	104·5	80·0	
9·12	113·2	62·6	27·0
12·58	115·9	57·2	26·1
19·22	120·5	48·0	26·5
25·08	124·0	41·0	27·0
32·50	127·5	34·0	25·4
42·50	131·3	26·4	25·4
65·00	137·1	14·8	28·0
123·0	142·9	3·2	26·5
∞	144·5		

k Mittel $= 26·5 \cdot 10^{-3}$.

Versuch 27. $T = 140°$ C.

$p_{NO_2Cl} = 77·4$ mm.
$p'_{NO_2Cl} = 89·2$ mm.

t	P	p_{NO_2Cl}	$k \cdot 10^3$
0	95·1	77·4	
3·92	98·5	70·6	23·6
8·33	102·5	62·6	27·2
13·33	106·5	54·6	27·5
18·63	110·3	47·0	28·4
25·17	114·1	39·4	27·0
32·92	117·7	32·2	26·1
49·58	123·5	20·6	27·0
80·25	129·1	9·4	27·5
∞	133·8		

k Mittel $= 26·8 \cdot 10^{-3}$.

Es bedeutet p_{NO_2Cl} den bei der jeweiligen Ablesung vorhandenen NO_2Cl-Druck, der aus dem unter P angeführten, ihm entsprechenden Totaldruck in Verbindung mit dem Enddruck zu berechnen ist. p'_{NO_2Cl} ist der durch Multiplikation mit $^2/_3$ aus dem Enddruck erhaltene Anfangsdruck an NO_2Cl. p'_{NO_2Cl} ist bisweilen, besonders bei den Versuchen mit viel NO_2Cl, erheblich grösser als der NO_2Cl-Druck p_{NO_2Cl} zur Zeit $t = 0$. Dies hängt mit der längeren Einfüllzeit und der grösseren Zerfallsgeschwindigkeit bei hohen Drucken zusammen. Bei einigen Versuchen gaben auch irgendwelche äussere Gründe dazu Anlass, dass bis zur ersten Ablesung etwas Zeit verstrich. t gibt in Minuten die

Versuch 37. $T = 140°$ C.
$p_{NO_2Cl} = 192{\cdot}0$ mm.
$p'_{NO_2Cl} = 242{\cdot}6$ mm.

t	P	p_{NO_2Cl}	$k \cdot 10^3$
0	268·0	192·0	
2·15	279·3	169·4	55·8
3·23	284·2	159·6	55·4
4·13	288·3	151·4	58·5
7·55	302·2	123·6	52·8
9·03	307·0	114·0	54·7
10·40	311·1	105·8	54·7
12·50	316·9	94·2	55·6
14·43	321·5	85·0	53·2
18·72	330·1	67·8	52·9
25·05	339·6	48·8	52·2
32·75	347·7	32·6	52·6
37·58	351·5	25·0	54·9
51·75	358·2	11·6	54·5
∞	364·0		

k Mittel $= 54{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$.

Versuch 21. $T = 140°$ C.
$p_{NO_2Cl} = 400{\cdot}8$ mm.
$p'_{NO_2Cl} = 506{\cdot}6$ mm.

t	P	p_{NO_2Cl}	$k \cdot 10^3$
0	559·6	400·8	
0·92	575·6	368·8	90·5
1·52	585·9	348·2	96·1
2·22	596·2	327·6	87·5
2·95	607·1	305·8	94·6
3·67	616·5	287·0	88·4
4·40	625·2	269·6	85·5
5·93	641·7	236·6	85·8
6·85	650·2	219·6	81·0
7·85	658·7	202·6	80·8
8·92	666·8	186·4	78·0
9·67	671·7	176·6	72·0
10·55	677·1	165·8	71·7
11·40	682·2	155·6	75·0
12·55	688·3	143·4	73·2
13·82	694·7	130·6	73·8
14·92	700·3	119·4	81·8
∞	760·0		

k Mittel $= 82{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$.

Ablesungszeiten, von der ersten Ablesung an gerechnet. k sind die nach der Gleichung

$$k = 2{\cdot}303 \frac{\log \frac{p_1}{p_2}}{t_2 - t_1}$$

berechneten Konstanten.

Auch bei 100° und 150° C wurden Versuche ausgeführt. Ihre Konstanten sind gemeinsam mit denen der Versuche bei 130° und 140° in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Versuchs-nummer	p'_{NO_2Cl}	P	$k \cdot 10^3$
	$T = 100°$ C		
15	103·4	110·0	1·11
14	184·0	204·9	1·73
13	291·8	430·0	2·63
	$T = 130°$ C		
43	11·4	11·7	3·41
44	40·8	44·1	6·47
9	48·1	51·0	7·59
7	48·5	50·7	8·24

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Versuchsnummer	p'_{NO_2Cl}	P	$k \cdot 10^3$
$T = 130°$ C			
4	50·1	51·2	8·15
6	67·0	68·9	9·34
5	85·2	87·2	11·0
38	102·5	110·9	11·3
2	154·0	168·5	19·4
3	154·5	158·8	15·2
41	208·0	249·6	23·0
40	290·8	333·9	28·4
45	412·2	429·8	34·8
$T = 140°$ C			
19	11·11	11·14	7·22
15	20·04	20·22	11·9
18	24·72	33·92	12·4
17	48·1	49·3	16·8
13	74·7	78·6	23·5
27	88·9	95·1	26·8
31	96·2	104.5	26·5
36	97·0	103·9	25·0
12	142·0	149·6	36·4
32	185·0	238·2	39·5
50	234·0	310·7	44·4
37	242·0	268·0	54·5
14	252·0	267·2	57·1
21	506·0	559·6	82·2
$T = 150°$ C			
48	11·20	11·53	14·2
47	11·41	11·57	13·8
42	50·5	54·5	35·7
46	105·8	110·8	62·9
47	152·4	167·3	93·2

Um sicherzustellen, dass es sich bei unserer Reaktion um eine homogene, im Gasraum und nicht an der Glaswand des Reaktionsgefässes vor sich gehende Reaktion handelt, wurde die Reaktionsgeschwindigkeit in verschiedenen Gefässen gemessen. Eine Variierung des Verhältnisses Oberfläche zu Volumen wie 1:3 gab keine Änderung der Geschwindigkeit. Bei den von S. LENHER und dem einen von uns[1]) untersuchten, an der Wand erfolgendem Zerfall des Bromphosgens, hatten die gleichen Gefässe, mit denen auch wir die Messungen ausführten, eine Geschwindigkeitsvergrösserung streng im Verhältnis der

[1]) S. LENHER und H.-J. SCHUMACHER, Z. physikal. Ch. **135**, 85. 1928.

Quotienten Oberfläche : Volumen gezeigt. Es ist also kein Zweifel, dass der Nitrylchloridzerfall in homogener Gasreaktion vor sich geht.

Berücksichtigt man die bisher mitgeteilten Ergebnisse, so lässt sich zusammenfassend sagen, dass es sich beim Nitrylchloridzerfall um eine homogene Reaktion der ersten Ordnung handelt, deren Geschwindigkeit stark druckabhängig ist. Dies ist aber wegen der geringen Atomzahl in der NO_2Cl-Molekel durchaus zu erwarten. Es wurden nun, um diese Druckabhängigkeit näher zu untersuchen, bzw. um vielleicht k_∞ zu erhalten, Versuche bei höheren Drucken bis zu 10 Atm. ausgeführt.

Die experimentelle Ausführung dieser Versuche gestaltete sich insofern etwas schwierig, als wegen der Reaktionsfähigkeit der Gase nur Reaktionsgefässe aus Glas in Frage kamen und es sich ausserdem zeigte, dass bei den hohen Drucken die Metallventile merkliche Mengen von Gas aufnahmen. Die Apparatur wurde daher etwas umgeändert. Da sich der hohe Druck nicht direkt am Quarzmanometer ablesen liess, wurde er nicht im Reaktionsgefäss selbst, sondern nach Expansion in ein zweites, grösseres Gefäss gemessen. Als Reaktionsgefäss diente ein dickwandiges Glasrohr von etwa 40 cm³ Inhalt. Es stand über ein Glasventil[1]) mit dem zweiten grösseren Gefäss in Verbindung. Ihr Volumenverhältnis war bestimmt worden. Das Ventil wurde wie das Reaktionsgefäss auf Versuchstemperatur gehalten und bewährte sich auch hierbei bestens. Das Füllen des Reaktionsgefässes geschah in der Weise, dass in das grosse Gefäss eine bestimmte Menge NO_2Cl eingelassen wurde, die dann in dem eigentlichen Reaktionsgefäss durch Kühlen mit flüssiger Luft ausgefroren wurde.

Im folgenden sind zwei Versuche angegeben, die auf diese Weise bei 100° ausgeführt wurden.

Versuch 10. $T = 100°$ C.

$p'_{NO_2Cl} = 3840$.

t	p_{NO_2Cl}	$k \cdot 10^3$
0	3840	—
20	2950	13·1
40	1950	10·4

k Mittel $= 11{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$.

Versuch 11. $T = 100°$ C.

$p'_{NO_2Cl} = 5940$.

t	p_{NO_2Cl}	$k \cdot 10^3$
0	5940	—
10	5130	14·5
21	3900	13·1
40	2270	13·6

k Mittel $= 13{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$.

[1]) M. Bodenstein, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 387. 1930.

Wie insbesondere durch Fig. 2 gezeigt wird, die die Abhängigkeit der Konstanten vom Druck darstellt, ist auch bei diesen hohen Drucken die Abhängigkeit der Konstanten noch die gleiche wie bei kleineren Drucken.

Es wurden noch eine Reihe von Versuchen bei 130° ausgeführt. Auch hier konnte bei Drucken von 8 Atm. k_∞ noch nicht erreicht werden. Die Mittelwerte der Konstanten streuten allerdings zu stark, so dass nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte, ob die Druckabhängigkeit bei den hohen Drucken geringer geworden ist oder nicht (die Punkte sind nicht in die Figur eingetragen). Was die Aktivierungswärme der Reaktion angeht, so lässt sich diese exakt eigentlich

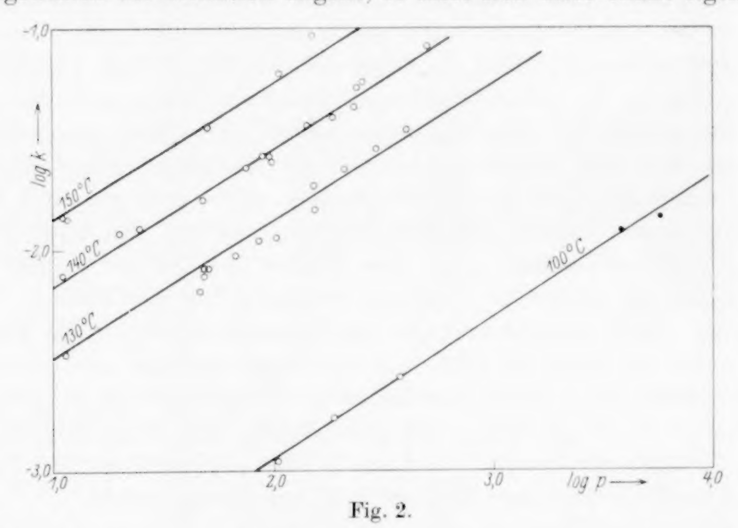


Fig. 2.

nur aus den k_∞ bei verschiedenen Temperaturen berechnen, k_∞ ist nun nicht bekannt. Wie aber aus Fig. 2 ersichtlich ist, laufen die Kurven bei den verschiedenen Temperaturen einander annähernd parallel, so dass man wohl ohne grossen Fehler aus dem Abstand der Geraden auf die Aktivierungswärme schliessen kann. Man erhält zwischen 100° und 130° für $Q = 20{\cdot}8$ kcal, zwischen 130° und 140° $Q = 20{\cdot}4$ kcal und für 140° bis 150° $Q = 20{\cdot}4$ kcal. Als Mittelwert ergibt sich also $Q = 20{\cdot}5$ kcal.

Für das in der Gleichung $\frac{dx}{dt} = Z \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \cdot C$ erscheinende Z erhält man bei Verwendung des bei höchstem Druck bei 100° erhaltenen k einen Wert von $Z = 1{\cdot}5 \cdot 10^{11}$. Dieser Wert ist ziemlich klein; denn

wie zuerst von CHRISTIANSEN[1]) gezeigt wurde, beträgt dieser Wert für die meisten monomolekularen Reaktionen 10^{13}. Dies heisst aber, dass für das NO_2Cl k_∞ wahrscheinlich erst bei sehr viel höheren Drucken erreicht werden kann.

Der Einfluss von Fremdgasen auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Druckabhängigkeit der Konstanten liess erwarten, dass zugesetzte Fremdgase von Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit wären. Da an und für sich ein spezifischer Einfluss verschiedener Zusatzgase zu erwarten war, wurden die verschiedensten Gase durchprobiert. Im folgenden sind Versuche mit Cl_2, H_2, N_2, O_2 und CO angegeben.

Versuch 34. $T = 140°$ C.
$p'_{NO_2Cl} = 88·4$ mm. $p_{H_2} = 199·6$ mm.

t	P	p_{NO_2Cl}	$k \cdot 10^3$
0	295·6	73·3	
3·47	299·3	65·8	30·7
7·35	303·2	58·0	32·5
12·85	308·6	47·2	37·6
21·25	314·5	35·4	34·3
32·08	319·8	24·8	37·5
46·00	324·3	15·8	32·3
94·25	330·4	3·6	31·4
∞	332·2		

k Mittel $= 33·0 \cdot 10^{-3}$.

Versuch 35. $T = 140°$ C.
$p'_{NO_2Cl} = 91·6$ mm. $p_{N_2} = 198·2$ mm.

t	P	p_{NO_2Cl}	$k \cdot 10^3$
0	300·0	71·2	
3·10	302·8	65·6	26·2
6·32	306·0	59·2	31·8
10·50	309·9	51·4	33·9
16·50	314·4	42·4	32·0
24·67	319·7	31·8	35·3
35·00	324·0	23·2	30·2
51·92	328·8	13·6	31·5
82·08	333·0	5·2	32·0
∞	335·6		

k Mittel $= 32·3 \cdot 10^{-3}$.

Versuch 33. $T = 140°$ C.
$p'_{NO_2Cl} = 91·8$ mm. $p_{CO} = 201·8$ mm.

t	P	p_{NO_2Cl}	$k \cdot 10^3$
0	301·6	75·8	
5·43	307·6	63·8	31·8
8·47	310·8	57·4	35·0
11·30	313·5	54·0	34·1
18·00	319·3	40·4	37·6
21·12	321·6	35·8	38·7
24·87	323·7	31·6	33·4
30·87	326·7	25·6	35·0
38·37	329·7	19·6	35·8
50·58	333·1	12·8	34·8
62·58	335·2	8·6	33·2
∞	339·5		

k Mittel $= 35·0 \cdot 10^{-3}$.

Versuch 20. $T = 140°$ C.
$p'_{NO_2Cl} = 49·2$ mm. $p_{O_2} = 275·6$ mm.

t	P	p_{NO_2Cl}	$k \cdot 10^3$
0	328·7	41·6	
3·92	332·2	34·6	46·5
8·83	334·6	29·8	30·4
13·75	336·8	25·4	32·5
19·75	338·9	21·2	30·2
27·25	340·9	17·2	27·9
53·0	346·3	6·4	38·5
96·0	348·8	1·4	35·9
∞	349·5		

k Mittel $= 35·6 \cdot 10^{-3}$.

[1]) J. A. CHRISTIANSEN, Z. physikal. Ch. 104, 451. 1923. Siehe auch POLANYI und WIGNER, loc. cit.

Versuch 8.

$T = 140°$ C. $p'_{NO_2Cl} = 51·2$ mm. $p_{O_2} = 92·3$ mm.

t	P	p_{NO_2Cl}	$k \cdot 10^3$
0	144·9	48·2	
6·83	146·8	44·4	27·6
15·42	148·7	40·6	24·0
25·75	150·8	36·4	24·4
37·08	152·8	32·4	23·7
49·5	154·7	28·6	23·0
63·5	156·3	25·4	19·5
82·3	158·2	21·6	19·9
104·8	160·1	17·8	19·8
132·8	161·7	14·6	16·3
161·8	165·6	11·6	18·2
∞	169·0		

k Mittel $= 21·7 \cdot 10^{-3}$.

Versuch 28.

$T = 140°$ C. $p'_{NO_2Cl} = 88·2$ mm. $p_{O_2} = 205·3$ mm.

t	P	p_{NOCl_2}	$k \cdot 10^3$
0	309·6	85·8	
2·88	413·9	77·2	36·7
6·00	317·9	69·2	35·6
8·75	321·2	62·6	36·7
12·03	324·9	55·2	38·2
16·67	329·1	46·8	35·7
20·40	332·1	40·8	36·8
32·30	339·0	27·0	34·8
∞	352·5		

k Mittel $= 36·2 \cdot 10^{-3}$.

Versuch 30.

$T = 140°$ C. $p'_{NO_2Cl} = 92·2$ mm. $p_{Cl_2} = 54·6$ mm.

t	P	p_{NO_2Cl}	$k \cdot 10^3$
0	154·8	76·2	
3·58	158·0	69·8	24·7
7·25	161·3	63·2	27·0
10·9	164·4	57·0	28·1
14·8	167·7	50·4	31·3
26·0	175·0	35·8	28·6
32·4	177·9	30·0	27·7
64·8	186·7	12·4	27·4
122·0	191·7	2·4	28·6
∞	192·9		

k Mittel $= 27·9 \cdot 10^{-3}$.

Versuch 59.

$T = 140°$ C. $p'_{NO_2Cl} = 84·0$ mm. $p_{Cl_2} = 199·7$ mm.

t	P	p_{NO_2Cl}	$k \cdot 10^3$
0	292·4	66·6	
6·70	298·5	54·4	30·2
13·5	304·3	42·8	35·5
16·6	306·4	38·6	33·2
20·6	308·8	33·8	33·2
24·6	311·1	29·2	36·6
47·6	319·0	13·4	36·6
107·3	324·6	2·2	30·2
∞	325·7		

k Mittel $= 33·4 \cdot 10^{-3}$.

Versuch 49. $T = 140°$ C. $p'_{NO_2Cl} = 97·6$ mm. $p_{Cl_2} = 409·7$ mm.

t	P	p_{NO_2Cl}	$k \cdot 10^3$
0	512·1	88·0	
4·63	519·3	73·6	28·7
8·47	524·8	62·6	42·2
10·7	528·1	56·0	50·0
13·6	531·2	49·8	40·5
19·8	537·7	36·8	48·4
23·4	540·4	31·4	45·0
44·0	549·0	14·2	38·5
∞	556·1		

k Mittel $= 43·5 \cdot 10^{-3}$.

Versuch 53.

$T = 140°$ C. $p'_{NO_2Cl} = 104{\cdot}8$ mm.
$p_{CO_2} = 399{\cdot}6$ mm.

t	P	p_{NO_2Cl}	$k \cdot 10^3$
0	509·5	94·8	
2·25	513·5	86·8	39·0
5·20	518·9	76·0	45·7
7·95	522·3	69·2	34·4
13·95	531·5	50·8	51·8
18·75	535·9	42·0	39·8
24·30	540·6	32·6	45·4
30·00	543·8	26·2	38·2
40·20	547·4	19·0	
∞	556·9		

k Mittel $= 4{\cdot}27 \cdot 10^{-2}$.

Versuch 26.

$T = 140°$ C. $p'_{NO_2Cl} = 83{\cdot}2$ mm.
$p_{NO_2} = 49{\cdot}6$ mm.

t	P	p_{NO_2Cl}	$k \cdot 10^3$
0	139·3	70·4	
2·17	142·3	64·4	41·0
4·83	145·6	57·8	40·5
8·42	148·6	51·8	33·6
12·4	151·9	45·2	34·4
16·8	154·7	39·6	29·8
26·0	159·9	29·2	33·4
32·0	162·3	24·4	29·9
38·9	164·6	19·8	30·2
61·5	169·7	9·6	32·5
98·0	172·9	3·2	30·2
∞	174·5		

k Mittel $= 33{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$.

Versuch 25.

$T = 140°$ C. $p'_{NO_2Cl} = 82{\cdot}4$ mm.
$p_{NO_2} = 101{\cdot}4$ mm.

t	P	p_{NO_2Cl}	$k \cdot 10^3$
0	191·6	66·0	
2·03	194·0	61·2	37·3
6·90	199·5	50·2	40·5
10·0	202·1	45·0	35·2
13·7	205·1	39·0	38·7
17·7	207·7	33·8	36·0
23·2	210·8	27·6	36·4
27·7	212·9	23·4	36·8
33·4	215·1	19·0	36·2
40·7	217·3	14·6	37·4
65·5	221·7	5·8	
∞	224·6		

k Mittel $= 37{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$.

Versuch 24.

$T = 140°$ C. $p'_{NO_2Cl} = 80{\cdot}2$ mm.
$p_{NO_2} = 203{\cdot}0$ mm.

t	P	p_{NO_2Cl}	$k \cdot 10^3$
0	291·7	63·2	
4·95	297·4	51·8	40·3
9·03	301·3	44·0	40·1
12·2	303·7	39·2	36·6
16·9	307·0	32·6	39·2
21·6	309·6	27·4	37·0
26·8	312·2	22·2	40·5
35·9	315·6	15·4	39·9
76·3	321·9	2·8	42·4
∞	323·3		

k Mittel $= 39{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$.

Versuch 22. $T = 140°$ C. $p'_{NO_2Cl} = 44{\cdot}0$ mm. $p_{NO_2} = 276{\cdot}2$ mm.

t	P	p_{NO_2Cl}	$k \cdot 10^3$
0	330·4	24·0	
10·3	334·3	16·2	35·9
20·1	337·0	10·8	41·5
32·4	339·1	6·6	40·0
51·5	340·9	3·0	41·0
88·7	342·0	0·8	35·5
∞	342·4		

k Mittel $= 38{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$.

Die Versuche zeigen übereinstimmend, dass die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht wird, und zwar üben alle fünf Gase trotz ihrer verschiedenen Massen und sonstigen verschiedenen chemischen und physikalischen Eigenschaften innerhalb der Versuchsgenauigkeit eine gleich starke Wirkung aus.

Es zeigte sich, dass CO_2 etwa wie die zweiatomigen Gase wirkt (vgl. Versuch 53 mit Versuch 49), während das NO_2 einen etwas stärkeren (etwa 20%) Einfluss ausübt.

Der geringe Einfluss der verschiedenen Gase, insbesondere der von getrennt verwendetem NO_2 und Cl_2, ist von besonderem Interesse, wenn man die ausserordentlich starke Wirkung von NO_2-Cl_2-Gemischen berücksichtigt. Wie bereits aus den angeführten Versuchen hervorgeht, bei denen ja die Messungen häufig bis zu 90% Umsatz durchgeführt wurden, bleiben die Geschwindigkeitskonstanten innerhalb der einzelnen Versuche konstant. D. h. aber, Gemische von NO_2 und Cl_2 im stöchiometrischen Verhältnis wirken ebenso geschwindigkeitserhöhend wie unzersetztes NO_2Cl. Diese gleichartige Wirkung wird durch den folgenden Versuch, bei dem NO_2 und Cl_2 gesondert zu NO_2Cl gegeben wurde, besonders deutlich gezeigt (Versuch 32).

Versuch 32.

$T = 140°$ C. $NO_2 = 96\cdot4$ mm. $Cl_2 = 48\cdot1$ mm. $NO_2Cl = 78\cdot0$ mm.

t	P	p_{NO_2Cl}	$k \cdot 10^2$
0	222·5	78·0	
2·20	226·7	69·6	
4·28	229·9	63·2	4·61
6·93	233·5	56·0	4·56
9·92	236·5	49·8	3·93
13·13	239·6	43·8	3·95
17·25	242·7	37·6	3·69
20·83	245·4	32·2	4·30
25·53	247·8	27·4	3·46
31·03	250·4	22·2	3·83
38·30	253·1	16·8	2·54
48·50	255·8	10·4	3·80
60·92	257·8	7·4	3·48
∞	261·5	0	

k Mittel $= 3\cdot83 \cdot 10^{-2}$.

k Mittel hat genau den Wert, wie man ihn für einen NO_2Cl-Druck von $78 + 96\cdot4 = 174\cdot4$ mm erwarten kann (siehe Versuch 12 und 32, Tabelle 1, S. 122). Dass die starke Druckerhöhung lediglich eine Eigen-

schaft der Zerfallsprodukte ist, ersieht man daraus, dass bei einem Gemisch von O_2 und Cl_2 diese Wirkung nicht vorhanden ist (Versuch 54).

Versuch 54.

$T = 140°$ C. $O_2 = 156·0$ mm. $Cl_2 = 152·2$ mm. $p'_{NO_2Cl} = 86·4$ mm.

t	P	p_{NO_2Cl}	$k \cdot 10^2$
0	400·1	75·4	
2·50	401·7	72·2	
5·42	405·2	65·2	3·35
9·05	409·1	57·4	3·35
13·83	414·0	47·6	3·92
18·43	417·8	40·0	3·68
16·40	422·5	30·6	3·36
33·25	426·1	23·4	3·92
51·25	431·3	13·0	3·22
∞	437·8		

k Mittel $= 3·66 \cdot 10^{-2}$.

Diese Konstante stimmt mit der überein, die man bei Zusatz von 300 mm Cl_2 oder O_2 erwarten sollte.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Bei der kritischen Betrachtung der Versuchsergebnisse ist besonders auffällig, dass auch bei den hohen Drucken k_∞ nicht erreicht wurde. Hierdurch möchte man vielleicht dazu geführt werden, die Reaktion für eine quasimonomolekulare anzusehen, die in Wirklichkeit aber eine Kettenreaktion ist. Eine solche Annahme lässt sich aber durch die Oberflächen- und Fremdgasversuche ausschliessen. Falls nämlich die Fremdgase lediglich durch Erhöhung des Totaldruckes wirkten (Verhinderung von Diffusion irgendwelcher Zwischenprodukte an die Wand oder Begünstigung einer Dreierstossreaktion), so hätte man einmal einen Einfluss der Gefässdimensionen, dann aber auch eine spezifische Wirkung der Gase (verschiedener Diffusionskoeffizient bzw. verschiedene Fähigkeit, Energie zu übernehmen) finden müssen. Beides ist nicht der Fall. Das stärkste Argument gegen die Annahme einer Kettenreaktion und für eine einfache monomolekulare Reaktion liegt aber in dem typischen Verhalten der NO_2-Cl_2-Gemische. Es ist nämlich eine zwar theoretisch noch nicht erklärte, aber experimentell mehrfach festgestellte Tatsache, dass die Reaktionsprodukte in ihrem Druckeinfluss der unzersetzten Verbindung gleichzusetzen ist. Dies wurde beim Azomethan[1]) und beim

[1]) H. Ramsperger, J. physical Chem. **34**, 669. 1930.

Stickstoffpentoxyd[1]), also gerade bei den beiden Reaktionen, bei denen der Druckeinfluss genau untersucht wurde, einwandfrei festgestellt. Es soll noch betont werden, dass der Wasserstoff, der bei einigen der von HINSHELWOOD untersuchten Reaktionen besonders stark wirkt, beim NO_2Cl keine besondere Stellung einnimmt. Aus dem kleinen Wert von $Z \sim 10^{11}$ bei 10 Atm. folgt ausserdem, dass die Geschwindigkeit bei diesen Drucken noch sehr klein ist[2]). k_∞ liegt hiermit erst bei Drucken, bei denen das Experimentieren nicht mehr möglich ist. Die gefundene Druckabhängigkeit der Reaktion ist also durchaus verständlich.

Was die eigentliche Zerfallsreaktion anbetrifft, so hat man wohl anzunehmen, dass primär eine Spaltung der NO_2Cl-Molekel in $NO_2 + Cl$ auftritt, und dass das Cl-Atom dann weiter mit NO_2Cl unter NO_2- und Cl_2-Bildung reagiert. Für die Aktivierungswärme der Reaktion sollte daraus folgen, dass sie von der Grössenordnung einer $N-Cl$-Bindung ist. Dies ist hier nun sicher nicht der Fall. Doch liegt die Sache beim NO_2Cl-Zerfall so, dass der Stickstoff im NO_2Cl fünfwertig ist, während er im NO_2 als dreiwertig[3]) angenommen wird. Beim Zerfall wird also die Anregungsenergie frei, die nötig ist, um dreiwertigen in fünfwertigen Stickstoff zu bringen. Diese Energie wirkt sicher zerfallsbegünstigend, so dass trotz der geringen Aktivierungsenergie energetisch keine Bedenken vorliegen dürften.

Was den Einfluss der Fremdgase anbelangt, so sollte man allgemein einen spezifischen Einfluss der verschiedenen Gase erwarten. Ein solcher mag auch bei den weiter oben untersuchten Gasen vorhanden sein. Er ist dann aber so gering, dass er durch die Versuchsungenauigkeit verwischt wird. Eine gewöhnliche Stossrechnung führt aber keineswegs auch nur qualitativ zu einer Deutung, da ja bei Stossprozessen der Impulssatz gilt und ein Einfluss der Massen bei so verschieden schweren Gasen wie H_2 und Cl_2 nicht festzustellen ist. Der Einfluss der Zerfallsprodukte lässt sich ebenfalls nicht durch irgendwelche einfache Stossansätze deuten.

---

[1]) TOLMAN und RAMSPERGER, Pr. Nat. Acad. Washington **16**, 1. 1930. H.-J. SCHUMACHER und G. SPRENGER, Pr. Nat. Acad. Washington **16**, 129. 1930. [2]) Die Berechnung von Z und die hieran schliessenden Ausführungen gelten nur dann, wenn man annimmt, dass die $\log k$ Kurven für verschiedene Temperaturen (Fig. 2, S. 124) einander ‖ laufen bis k_∞ erreicht ist. [3]) R. MECKE, Z. physikal. Ch. (B) 7, 108. 1930.

Zusammenfassung.

1. Der thermische Zerfall des NO_2Cl wird eingehend untersucht.

2. Der Zerfall geht nach der ersten Ordnung vonstatten und ist stark druckabhängig auch noch bei Drucken von 10 Atm.

3. Die Reaktion ist homogen, ihre Aktivierungswärme, berechnet aus dem Temperaturkoeffizienten, beträgt etwa 20·5 kcal.

4. Fremdgase beschleunigen die Reaktion, und zwar wirken H_2, O_2, Cl_2, CO_2, N_2, CO_2 annähernd gleich stark, NO_2 etwa 20% stärker. Stöchiometrische Verhältnisse von NO_2 und Cl_2 wirken genau so wie unzerfallenes NO_2Cl.

5. Die Versuchsergebnisse werden diskutiert.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die uns bei den Untersuchungen unterstützte, sind wir zu Dank verpflichtet.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.
Danzig-Langfuhr, Anorganisch-chemisches Institut d. Techn. Hochschule.

Die Absorption des Carbonylchromophors im kurzwelligen Ultraviolett.

Von

H. Ley und B. Arends.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 18. 1. 31.)

Mit einer Vakuumapparatur und Flussspatoptik wurde das kurzwellige Band der Carbonylgruppe des Acetons erhalten. In Hexanlösung liegt das Maximum bei 187 mμ, in Wasser ist die Absorption nach kurzen Wellen verschoben; das kurzwellige Band wird durch Lösungsmittel in gleicher Weise verlagert wie das langwellige. Die aus den Messungen zu ziehenden Schlussfolgerungen werden diskutiert.

Die Festlegung der Absorption der Carboxylgruppe[1]) machte es notwendig, Messungen der charakteristischen Absorption der Carbonylgruppe der Aldehyde und Ketone im kurzwelligen Ultraviolett auszuführen. Wir berichten zunächst über Messungen an Aceton, die die vorliegenden Untersuchungen nach verschiedenen Richtungen ergänzen. Im langwelligen Ultraviolett sind Absorptionsmessungen von Henri[2]), Rice[3]) und Scheibe[4]) ausgeführt; das Maximum liegt hier nach übereinstimmenden Resultaten der letzten beiden in:

	Wasser	Alkohol	Hexan	bei den Wellenlängen:
λ_{max}	265	272	279 mμ.	

1. Für homogenes Aceton finden wir (siehe Tabelle 1) λ_{max} bei 274·5 mμ in Übereinstimmung mit Rice; die von uns ermittelten Werte ergeben befriedigenden Anschluss an Messungen von Henri (siehe Fig. 1) bei grossen Schichtdicken.

Tabelle 1. Aceton, homogen. $c = 13{\cdot}73$ mol. $d = 100$—$50\ \mu$.

log ε	λ		log ε	λ	
0·509	3070	2420	0·864	2970	2535
0·610	3051	2445	0·810	2980	2512
0·722	3010	2475	0·911	2950	2550
0·787	2992	2495	1·023	2885	2620
0·831	2982	2510	1·088	etwa 2825	2660

1) H. Ley und B. Arends, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 234. 1929. 2) J. Bielecki und V. Henri, Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 3627. 1913. 3) F. O. Rice, J. Am. chem. Soc. **42**, 727. 1920. 4) G. Scheibe, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 587. 1925.

Durch eine Untersuchung im Vakuumspektrographen mit Flussspatoptik konnte auch das bisher anscheinend noch nicht gefasste Minimum in der Kurve des homogenen Acetons festgelegt werden (vgl. Tabelle 2), und zwar bei 2115 Å; auch im Gebiet der Nähe des

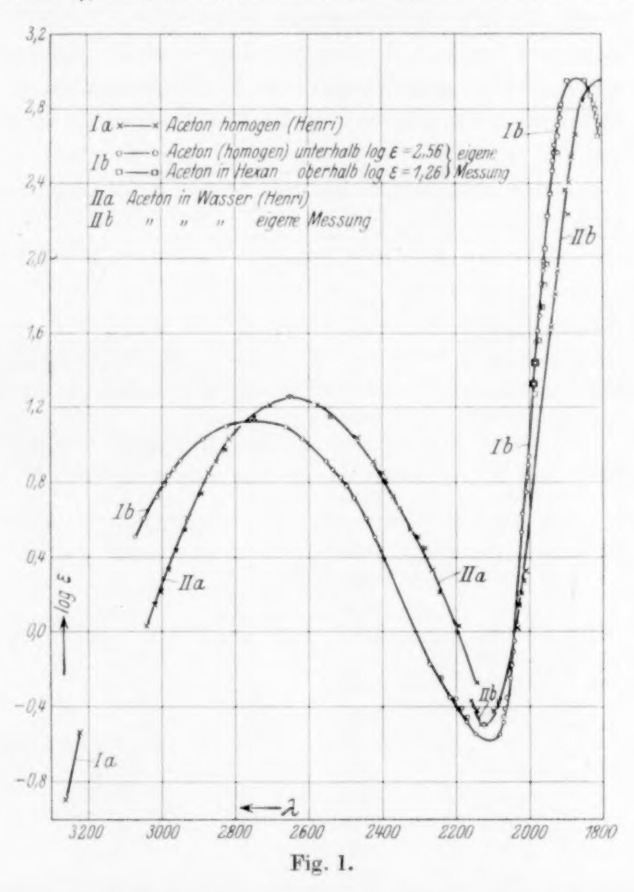


Fig. 1.

Tabelle 2. **Aceton, homogen.** $c = 13{\cdot}73$ mol. $d = 0{\cdot}2 - 0{\cdot}1$ cm.

log ε	λ (Å)	
— 0·548	2150	2082
— 0·483	2170	2073
— 0·406	2185	2070
— 0·358	2200	2065
— 0·247	2240	2050
— 0·182	2270 (?)	2048
— 0·105		2045
— 0·057		2040

Minimums war die Übereinstimmung mit Messungen von Henri genügend. Mit Hilfe kleiner Schichtdicken (100—2·4 μ) war es auch möglich, einen Teil des ansteigenden Astes der kurzwelligen Bande zu untersuchen; die zwischen log ε = 0·54 bis 2·56 gefundenen Messpunkte sind als Kurve *Ib* (Fig. 1) eingetragen (○ ○ ○ ○).

2. Im Gebiet log ε = 1·26 bis 2·56 liegen diese auf der gleichen Kurve wie die der Hexanlösung (Tabelle 3), hier gelang es schliesslich, die kurzwellige Bande einwandfrei festzulegen.

Tabelle 3. Aceton in Hexan.

c	log ε	λ (Å)		
		$d = 100\ \mu$		
3·29	1·262	1985		—
	1·439	1980		—
	1·563	1975		a) $t' = 15''$, $t = 240''$
1·645	1·563	1972		a') $t' = 15''$, $t = 60''$
	1·740	1965		—
	1·864	1955		b) $t' = 15''$, $t = 240''$
0·823	1·864	1963		b') $t' = 15''$, $t = 60''$
	2·041	1958		—
	2·166	1952		c) $t' = 15''$, $t = 240''$
0·4113	2·166	1948		c') $t' = 15''$, $t = 60''$
	2·342	1942		—
	2·467	1935		—
0·1028	2·944	etwa 1894	1844	—
	3·069	—		—
0·5402	2·047	1958		—
	2·223	1950		—
	2·348	1942		d) $t' = 15''$, $t = 240''$
0·2701	2·348	1940		d') $t' = 15''$, $t = 60''$
	2·459	1935		—
	2·524	1935		—
	2·568	1930		—
	2·602	1928		—
	2·649	1916	1813	—
0·135	2·714	1920	1805	—
	2·761	1916	1815	—
	2·796	1916	1815	—
	2·825	1913	1820	—
	2·870		1830	—

Die Tabelle 3 enthält die mit Hilfe des Vakuumspektrographen bei einer Schichtdicke von 100 μ erhaltenen Werte (auf die in der letzten Kolumne enthaltenen Daten wird noch einzugehen sein).

Danach liegt das Maximum der kurzwelligen Bande bei etwa 1870 Å, log ε etwa 2·95[1]).

3. Wässerige Lösung. Wir geben in Kurve *IIa* die Messungen HENRIS an wässerigen Lösungen des Acetons. Der Anschluss unserer Messungen (siehe Tabelle 4) bei kurzen Wellen mit Hilfe der Flussspatoptik unterhalb 216 mμ ist weniger gut, was bei der sehr geringen Dispersion der von uns benutzten Apparatur auch verständlich ist; das Minimum in Wasser finden wir bei etwa 2120 Å. In der Gegend von 2050 Å schneidet die Kurve die des homogenen Acetons, um im Gebiet grösserer Extinktionen eine beträchtliche Verschiebung nach kurzen Wellen zu erleiden. Das kurzwellige Maximum konnte für die wässerige Lösung aus verschiedenen Gründen nicht erreicht werden. Zum Teil tritt die Eigenabsorption des Wassers störend auf, zum Teil werden die Messungen infolge der Photolyse äusserst schwierig und unsicher (siehe Ziffer 6). Als gesichert kann das Resultat gelten, dass in Wasser das zweite Band merklich nach kürzeren Wellen verschoben ist.

Tabelle 4. Aceton in Wasser.

c	log ε	λ (Å)	c	log ε	λ (Å)
1. 5·659	−0·496	2137 2120	5. 0·263	2·360	1900
(d = 0·5 cm)	−0·419	2145 2097	(d = 100 μ)	2·536	1885
	−0·371	2162 2082		2·661	1875 [2])
2. 5·659	+0·027	2035	6. 0·1315	2·661	1872 [3])
(d = 0·1 cm)	+0·138	2028	(d = 100 μ)	2·837	1853
	0·203	2022		2·962	> 1812
	0·280	2015	7. 0·1315	3·027	1840 [4])
	0·328	2010	(d = 50 μ)	3·182	etwa 1770 [5])
3. 1·415	1·629	1942	8. 0·129	2·669	1887
(d = 100 μ)	1·805	1927	(d = 100 μ)	2·780	1875
	1·930	1923		2·845	1870
4. 0·354	2·231	1892		2·889	1866
(d = 100 μ)	2·407	1890		2·923	1862
	2·532	1882		2·970	1845

4. Durch Lösungsmittel mit zunehmendem Dipolcharakter wird nach SCHEIBE das langwellige Acetonband nach Ultraviolett verschoben, woraus eine Zuordnung dieses Bandes zu Elektronen gefolgert

[1]) Wegen der Photolyse infolge der Wirkung der kurzwelligen Strahlen ist es immerhin möglich, dass die Intensität des Bandes etwas grösser ist. [2]) Die Belichtungszeit für Absorptions- und Vergleichsspektrum war 240 bzw. 15 Sekunden. [3]) Die entsprechenden Zahlen sind 60 und 15 Sekunden. [4]) Belichtungszeit 5 Minuten. [5]) Belichtungszeit 10 Minuten für die Lösung, die Belichtungszeit für das Lösungsmittel war 0·25 Minuten.

wurde, die dem negativen Teil des Chromophors, d. h. dem Sauerstoff angehören, zu dem gleichen Resultat ist auch schon STARK[1]) auf anderem Wege gekommen. Unter der Annahme, dass das kurzwellige Band der Carbonylgruppe eine Verschieblichkeit im entgegengesetzten Sinne aufweist, ordnet SCHEIBE[2]) dieses positiven Chromophorteilen, d. h. Elektronen des Kohlenstoffs zu. Diese Folgerung kann auf Grund des Befundes, dass beide Banden in gleichsinniger Weise durch Lösungsmittel beeinflusst werden, nicht mehr aufrecht erhalten werden.

Einen anderen Standpunkt hinsichtlich des Baues der Carbonylgruppe vertritt WOLF[3]), der in den Ketonen edelgasähnliche Achterschalen annimmt und in bezug auf die Elektronensprünge wahrscheinlich macht, dass für derartige Achterschalen ähnliche Verhältnisse zutreffen wie für das Edelgasatom. Er sieht daher das langwellige Ketonband als das dem ersten Elektronensprung entsprechende an, während die kurzwellige Bande der an die Seriengrenze des Edelgases sich anschliessenden kontinuierlichen Absorption entsprechen soll. Ob mit dieser Zuordnung allerdings die Intensitätsverhältnisse der Ketonbanden vereinbar sind, müssen wohl noch weitere Untersuchungen lehren. WOLF schätzte die Intensität $\varepsilon_{\max}$ der kurzwelligen Bande zu 10^4 bis 10^5, der tatsächliche Wert ist $\sim 10^3$. Mit jener Zuordnung WOLFs scheinen Beobachtungen bezüglich der Photolyse des Acetons[4]) wohl vereinbar zu sein, denn die Zersetzung des Acetons (besonders in wässeriger Lösung) ist um so intensiver, je mehr die Strahlen unterhalb 200 mμ zur Wirkung gelangen können; hierüber soll noch weiter berichtet werden.

5. Der hier mitgeteilte Befund macht auch eine erneute Diskussion der bei den Verbindungen mit zwei Chromophoren, nämlich Carbonyl- und Äthylengruppe, erhaltenen Resultate erforderlich. Beim Mesityl-

---

[1]) J. STARK, Jb. Rad. **9**, 23. 1912. [2]) G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1330. 1926. [3]) K. L. WOLF, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 39. 1929. [4]) Nach Messungen von HENRI und WURMSER (C. r. **155**, 503. 1912. **156**, 1012. 1912) ist besonders die Strahlung zwischen 289 und 247 mμ, d. h. innerhalb der langwelligen Bande bei der Zersetzung des Acetons in wässeriger Lösung wirksam. Strahlen unterhalb 233 mμ sollen nur schwache Wirkung ausüben. Nach unseren oben erwähnten Beobachtungen wird die Photolyse gerade durch die kurzwellige Strahlung (kurzer Luftweg) besonders ausgelöst. Der Widerspruch soll noch näher untersucht werden. Möglicherweise sind zwei Primärprozesse zu unterscheiden: Absorption in der langwelligen Bande erzeugt eine angeregte Molekel, Absorption in der kurzwelligen Bande ein Kation, das leichter zerfällt als jene.

oxyd $CH_3.CO.CH = C(CH_3)_2$ findet SCHEIBE[1]) in einer grundlegenden Arbeit für das kurzwellige Band (2225 Å in Hexan), das er der Äthylengruppe zuordnet, eine Verschieblichkeit nach langen Wellen, während die langwellige Bande (3270 Å in Hexan) durch Lösungsmittel mit steigendem Dipolcharakter nach kurzen Wellen verschoben wird. Vielleicht liegen die Verhältnisse bei Verbindungen mit kombiniertem Chromophor tatsächlich komplizierter als bisher angenommen wurde; und im Falle des Phorons und Mesityloxyds etwa so, dass das kurzwellige Band dem konjugierten System, also gewissermassen einem neuen oder stark deformierten chromophoren System zuzuschreiben ist. Es wird weiterer Versuche bedürfen, ob diese Annahme diskutabel ist.

Nach der Feststellung der Lage des zweiten Carbonylbandes beansprucht auch ein früher von HENRI[2]) bei Acetonylaceton erhaltenes Resultat erneutes Interesse. Diese Verbindung kann als eine Kombination zweier Acetonreste $CH_3.CO.CH_2$— aufgefasst werden, in der die beiden Carbonylchromophore isoliert stehen. Die Lage des Maximums der langwelligen Bande des Diketons weicht hinsichtlich der Wellenlänge nicht wesentlich von der des Acetons ab, während ihre Intensität ε_{max} auf etwa den achtfachen Betrag gestiegen ist. Das kurzwellige Band des Acetonylacetons, das dem Acetonband bei 1870 Å entspricht, ist in seinem Maximum von HENRI nicht völlig erreicht, man kann es bei etwa 2100 Å annehmen; es hat also gegenüber dem einfachen Ketonband eine merkliche Verschiebung nach langen Wellen erfahren, nicht dagegen eine Intensitätserhöhung; $\log \varepsilon_{max}$ ist nach der Kurve von HENRI etwa 2·9.

6. Die Messungen geschahen in der schon früher[3]) kurz beschriebenen Weise mit Hilfe eines Vakuumspektrographen mit Fluoritoptik, wobei Flüssigkeitsküvette und Lichtquelle möglichst nahe zum Spalt orientiert sind. Eine unter diesen Umständen besonders zu beachtende Fehlerquelle ist die vorwiegend in wässerigen Lösungen[4]) bei geringen Schichtdicken auftretende Photolyse. Bei homogenem Aceton sowie in Hexanlösung wurden bei mässigen Belichtungszeiten (etwa 4 Minuten) keine Gasblasen beobachtet, in wässeriger Lösung traten diese schon häufig nach kurzer Zeit auf. Um die Wirkung der

[1]) G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 586. 1925. [2]) J. BIELECKI und V. HENRI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 3641. 1913. [3]) Z. physikal. Ch. (B) **4**, 234. 1929. **6**, 240. 1929. [4]) Wohl wegen Beteiligung des Wassers etwa nach $CH_3.CO.CH_3 + H_2O = CH_3CO_2H + CH_4$.

Photolyse auf ein möglichst geringes Mass zu halten, wurde bei allen Messungen, auch bei homogenem Aceton und den Hexanlösungen, für jede Spektralaufnahme die Flüssigkeit neu in die Küvette gefüllt. Einen gewissen Anhaltspunkt dafür, dass die infolge der Zersetzung unvermeidlichen Fehler das Resultat nicht wesentlich gefälscht haben, ist dadurch gegeben, dass bei Versuchen, die mit halber Konzentration und entsprechender Belichtungszeit gemacht wurden, die Wellenlängen der Linien gleicher Schwärzung nicht wesentlich verschieden waren (siehe Tabelle 3). *aa'* . . ., *t* bedeutet Belichtungszeit der Lösung, *t'* des Lösungsmittels; die grössten Abweichungen betragen etwa 6 Å. Bei Versuch 7, Tabelle 4 (Belichtungszeit der Lösung 5 Minuten) wurde die Lösung einmal, bei Versuch 8 (Belichtungszeit 10 Minuten) dreimal erneuert. Diese Versuche sind in der Kurve *IIb* (Fig. 1) nicht enthalten.

Die Messungen sollen auf andere Verbindungen mit Carbonylchromophor, vor allem Aldehyde, ausgedehnt werden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft möchten wir für die Bereitstellung von Mitteln aufrichtig danken.

Münster, Chemisches Institut der Universität.

30. Dezember 1930.